

SÉRIE A, n° 1629

N° D'ORDRE :

2495

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ivan PEYCHÈS

Agrégé de l'Université

Boursier de la Caisse Nationale des Sciences

1^{re} THÈSE. — POUVOIR ROTATOIRE ET STRUCTURE DES SOLUTIONS
ÉLECTROLYTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 MAI 1936 devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON *Président.*

CH. FABRY } *Examineurs.*

E. DARMOIS. ... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936

SÉRIE A, n° 1629

N° D'ORDRE :

2495

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ivan PEYCHÈS

Agrégé de l'Université

Boursier de la Caisse Nationale des Sciences

1^{re} THÈSE. — POUVOIR ROTATOIRE ET STRUCTURE DES SOLUTIONS
ÉLECTROLYTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Mai 1936** devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON	<i>Président.</i>
Ch. FABRY	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires



{ H. LE CHATELIER. H. LEBESGUE. A. FERNBACH. A. LEDUC. Émile PICARD. Remy PERRIER.	LÉON BRILLOUIN. GOURSAT. WALLERANT. GUILLET. PÉCHARD. FREUNDLER.	AUGER. BLAISE. DANGEARD. JANET. LÉSPIEAU. MARCHIS. VESSIOT.
---	---	---

PROFESSEURS

G. BERTRAND..... T Chimie biologique. M. CAULLERY..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés). G. URBAIN..... T Chimie générale. Émile BOREL..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique Jean PERRIN..... T Chimie physique. H. ABRAHAM..... T Physique. E. CARTAN..... T Géométrie supérieure. M. MOLLIARD..... T Physiologie végétale. L. LAPICQUE..... T Physiologie générale. A. COTTON..... T Recherches physiques. J. DRACH..... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure. Charles FABRY.... T Enseignement de Physique. Charles PÉREZ.... T Zoologie. Léon BERTRAND.. T Géologie structurale et géologie appliquée. P. PORTIER..... T Physiologie comparée. E. RABAUD..... T Biologie expérimentale. M. GUICHARD..... Chimie minérale. Paul MONTEL..... T Théorie des fonctions et Théorie des transformations. P. WINTREBERT.. T Anatomie et histologie comparées. L. BLARINGHEM.. T Botanique. O. DUBOSQ..... T Biologie maritime. G. JULIA..... T Mécanisme analytique et Mécanique céleste. C. MAUGUIN..... T Minéralogie. A. MICHEL-LÉVY. T Pétrographie. H. BÉNARD..... T Mécanisme expérimentale des fluides. A. DENJOY..... T Application de l'analyse à la Géométrie. L. LUTAUD..... T Géographie physique et géologie dynamique. Eugène BLOCH... T Physique théorique et physique céleste. G. BRUHAT..... Physique. E. DARMOIS..... Enseignement de Physique. A. DEBIERNE.... T Physique Générale et Radioactivité. A. DUFOUR..... T Physique (P. C. B.). L. DUNOYER..... Optique appliquée.	A. GUILLIERMOND. T Botanique. M. JAVILLIER..... Chimie biologique. L. JOLEAUD..... Paléontologie. ROBERT-LÉVY.... Zoologie. F. PICARD..... Zoologie (Évolution des êtres organisés). Henri VILLAT.... T Mécanisme des fluides et applications. Ch. JACOB..... T Géologie. P. PASCAL..... T Chimie minérale. M. FRÉCHET..... T Calcul différentiel et Calcul intégral. E. ESCLANGON... T Astronomie. M ^{me} RAMANT-LUCAS T Chimie organique. H. BEGHIN..... T Mécanisme physique et expérimentale. FOCH..... Mécanisme expérimentale des fluides. PAUTHENIER..... Physique (P. C. B.). De BROGLIE..... T Théories physiques. CHRÉTIEN..... Optique appliquée. P. JOB..... Chimie générale. LABROUSTE..... Physique du Globe. PRENANT..... Zoologie. VILLEY..... Mécanisme physique et expérimentale. BOHN..... Zoologie (P. C. B.). COMBES..... Botanique (P. C. B.). GARNIER..... T Mathématiques générales. PÈRES..... Mécanisme des fluides. HACKSPILL..... Chimie (P. C. B.). LAUGIER..... Physiologie générale. TOUSSAINT..... Technique Aéronautique. M. CURIE..... Physique (P. C. B.). G. RIBAUD..... T Hautes températures. CHAZY..... T Mécanisme rationnelle. GAULT..... Chimie (P. C. B.). CROZE..... Recherches physiques. DUPONT..... T Théories chimiques. LANQUINE..... Géologie. VALIRON..... Mathématiques générales. BARRABÉ..... Géologie structurale et géologie appliquée. MILLOT..... Zoologie (P. C. B.). F. PERRIN..... Théories physiques. VAVON..... Chimie organique.
---	---

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MA FEMME

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR E. DARMOIS

POUVOIR ROTATOIRE ET STRUCTURE DES SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES

Par IVAN PEYCHÈS

Agrégé de l'Université,

Boursier de la Caisse Nationale des Sciences.

INTRODUCTION

La théorie des ions a été l'une des plus fécondes hypothèses physico-chimiques de la fin du XIX^e siècle. La dissociation de la molécule en deux particules électrisées, primitivement introduite pour expliquer les phénomènes de conductibilité présentés par les solutions dites « électrolytiques », s'étendit bientôt à des faits de nature bien différente : propriétés osmotiques des solutions, réactions de la chimie minérale, etc...

L'effet de la concentration sur l'un quelconque de ces phénomènes peut toujours être expliqué en première approximation par la coexistence, en proportion variable dans la solution, de deux individualités dont on se donne toutes les propriétés. Arrhénius fit l'hypothèse que ces deux individualités étaient la molécule et l'ion. Il introduisit ainsi la notion de dissociation partielle, le rapport du nombre des molécules dissociées au nombre total des molécules mises en solution représentant le degré de dissociation.

Ce qui n'aurait dû être qu'une image physique appliquée aux coefficients d'une équation mathématique prit rapidement le caractère d'une vérité physique par suite du nombre de vérifications que l'hypothèse reçut aussitôt. Le premier

engouement passé, on s'aperçut que pour toute une classe de corps — précisément pour ceux qui semblaient présenter le mieux le caractère d'électrolytes — le degré de dissociation à admettre pour chaque solution dépendait du phénomène qui servait à le déterminer. On s'en tira d'ailleurs par un mot et on baptisa « anomalie » ce qui ne cadrerait pas avec la théorie devenue classique.

C'est ainsi que débuta l'étude des « anomalies des électrolytes forts », anomalies qui se révélèrent par la suite tellement nombreuses et tellement importantes qu'il fallut bien un jour convenir que l'hypothèse fondamentale de la dissociation partielle était sans fondement pour les électrolytes forts. L'hypothèse des ions resta ; mais on admit que la dissociation était complète à toutes concentrations. On mit alors sur le compte des actions électriques s'exerçant entre ions la variation de certaines propriétés avec la concentration. Ces actions furent soumises au calcul avec des succès divers, et il semble bien que la tentative la plus fructueuse fut faite par Debye (1) en 1923.

Nous rappellerons plus loin les hypothèses fondamentales de la théorie de Debye et les principaux résultats auxquels elle conduit. Dans son développement primitif, elle se présente sous la forme d'une loi limite donnant la tangente à l'origine des courbes représentant le phénomène étudié en fonction de la concentration. Les vérifications les plus satisfaisantes ont été obtenues dans différents domaines, mais ne persistent pas dès que la concentration s'élève au-dessus de quelques millimolécules-litre. Cependant, depuis dix ans, cette théorie est apparue si solidement fondée et susceptible d'applications si générales que de nombreux auteurs se sont attachés à la perfectionner, non pas en modifiant les hypothèses initiales, mais en s'attaquant aux difficultés mathématiques qui avaient conduit Debye à de trop grandes simplifications. C'est ainsi que l'introduction d'un « diamètre ionique » faite par Debye et Huckel (2), puis les procédés de

calcul plus rigoureux de Müller (3), de La Mer, Gronwall, Sandved et Greiff (4) (5) permirent d'étendre le domaine de concordance. Les concentrations moyennes et élevées demeurent encore étrangères à ces explications ; mais d'autres auteurs, utilisant d'autres voies peut-être moins rigoureuses, ont déjà obtenu des résultats intéressants susceptibles de se prolonger vers les hautes concentrations. L'hypothèse des associations de Bjerrum (6), surtout dans la forme plus précise que lui a donnée récemment Fuoss (7), connaît un succès grandissant.

Actuellement, il semble donc que la vérité réside entre les deux hypothèses extrêmes : celle d'Arrhénius et celle dite de la dissociation complète ; on ne nie plus la possibilité de présence de molécules non dissociées et une nouvelle individualité, « la paire d'association », à propriétés intermédiaires entre celles de l'ion et celles de la molécule, est venue compléter les données du problème.

Les vérifications des théories récentes sur les électrolytes ont donné lieu à un très grand nombre de travaux effectués dans les domaines les plus variés. Les phénomènes thermodynamiques, qui conduisent à la mesure des coefficients d'activité directement liés à la théorie, ont surtout été étudiés. Nous citerons pour mémoire les travaux effectués sur les propriétés osmotiques des solutions (8) (9), sur les forces électromotrices des piles (10), sur les chaleurs de dilution (11) (12), etc... Les phénomènes dynamiques, et en premier lieu la conductibilité, ont permis des vérifications expérimentales des conséquences déduites de la théorie (13) (14). Cependant, dans tous ces phénomènes, la grandeur accessible aux mesures est liée à la solution prise globalement et permet rarement d'individualiser l'ion.

On sent tout l'intérêt qu'il y aurait à pouvoir suivre les modifications subies individuellement par un ion. Certaines propriétés optiques des solutions semblent se prêter au premier chef à une telle condition ; il est possible de repérer

dans un spectre Raman ou dans un spectre d'absorption la part qui revient à chaque ion ; mais peu de phénomènes se sont jusqu'ici aussi bien prêtées à une telle discrimination que le *pouvoir rotatoire* ⁽¹⁾.

M. Darmois (15) a, le premier, précisé l'intérêt que présentait l'activité optique pour une telle étude. La grande sensibilité du phénomène vis-à-vis des influences extérieures devait, dans son esprit, permettre des déterminations beaucoup plus précises que celles que fournissent les autres méthodes optiques : absorption ou réfraction moléculaire. Il entreprit lui-même une étude approfondie sur ce sujet et présenta ses premiers résultats en 1928 (16).

C'est cette étude que dès 1932 j'ai reprise sous sa direction au *Laboratoire de Physique Enseignement de la Sorbonne*.

Avant d'exposer les résultats auxquels elle m'a conduit, je veux remercier ceux qui m'ont permis de l'entreprendre et aidé à la poursuivre :

M. le Professeur Ch. Fabry, qui m'a accueilli avec bienveillance et a mis à ma disposition les ressources de son laboratoire ;

M. le Professeur E. Darmois, qui m'a initié à la Physico-Chimie, et dont les conseils, tant théoriques que pratiques, ont guidé mes recherches et enrichi mes résultats ;

Le Conseil de la Caisse Nationale des Sciences, qui a bien voulu m'accorder une Bourse de recherches pendant la durée de ce travail.

(1) Des mesures récentes de Kortüm (77) sur l'absorption montrent qu'il est possible d'atteindre dans ce domaine la précision de 1/5000^e. Elles ont conduit cet auteur à d'intéressantes conclusions en ce qui concerne les solutions électrolytiques.

PRÉLIMINAIRES

Justification du choix des tartrates.

Les conditions essentielles du problème sont les suivantes : réaliser un électrolyte pouvant être considéré comme dissocié en ses ions à toutes concentrations ; choisir entre l'anion et le cation comme porteur de l'activité optique de manière à disposer de la plus grande variété possible d'ions inactifs associables à l'ion actif choisi ; conserver à tous ces ions la structure la plus simple possible.

Les ions associés devront donc tous être du même type, et, de préférence, du type sphérique ; on voit déjà qu'un cation actif répondra mal aux conditions précédentes, car l'ion associé ne pourra être qu'un radical acide à structure rarement sphérique, ou qu'un halogène ; le petit nombre des halogènes et leurs rayons ioniques ⁽¹⁾ peu différents ne conduiront pas à des effets spécifiques nets. M. Yeu-Ki-Heng (18) a cependant poursuivi au laboratoire des recherches dans ce sens et a montré ce qu'on pouvait en attendre.

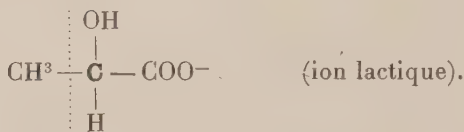
Au contraire, le choix d'un anion actif permet de disposer, comme ions associés, des alcalins de rayons ioniques variés ⁽²⁾ et de la longue série des bases ammoniées NX^4 à symétrie sphérique ⁽³⁾. L'anion, devant contenir un carbone

⁽¹⁾ Rayons ioniques en solution aqueuse, déterminés par Hartley et Raikes (17) : F : 1,67 ; Cl : 1,21 ; Br : 1,18 ; I : 1,20 (en unités Angstrum).

⁽²⁾ *Id.* Li : 2,30 ; Na : 1,79 ; K : 1,22 ; Rb : 1,17 ; Cs : 1,17 ; Tl : 1,20.

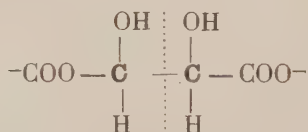
⁽³⁾ Ces composés sont habituellement considérés par les auteurs s'occupant d'électrolytes forts comme analogues, au point de vue actions extérieures, à un ion dont la charge serait uniformément répartie sur une sphère.

asymétrique, sera donc un radical d'*acide organique* d'os-
sature $\text{C} - \text{COO}^-$. Les facteurs d'asymétrie devront autant
que possible n'avoir qu'une activité chimique réduite, pour
ne pas donner lieu à des complications avec les solvants ; on
les choisira donc d'électropolarité nulle ou faible. On est
ainsi naturellement conduit à :



Malheureusement, les lactates alcalins sont difficilement
cristallisables, par suite mal définis. De plus, il était difficile
il y a quelques années de se procurer de l'acide lactique pur.
(J'ai pu cependant effectuer un certain nombre de mesures
précises sur les lactates, grâce à un moyen détourné que
j'indiquerai ailleurs).

Si le facteur d'asymétrie CH^3 est remplacé par un groupe-
ment identique à celui qui se trouve à droite du pointillé, on
est conduit à l'ion tartrique :



Ce corps donne des dérivés parfaitement définis, de pou-
voir rotatoire sensiblement deux fois plus élevé que ceux
des lactates ; et son intérêt, depuis Biot et Pasteur, n'a
échappé à personne. Il possède cependant quelques inconvé-
nients : sa bivalence entraînera des interprétations plus déli-
cates, ses deux fonctions alcooliques voisines présenteront
des aptitudes réactionnelles qui conduiront facilement à des
complexes. Il sera donc nécessaire de faire une discrimina-
tion parmi tous les tartrates pour ne conserver que ceux qui
répondent à la première condition : *électrolytes forts*.

Cette discrimination a nécessité un certain nombre de mesures secondaires sur la conductibilité et l'absorption ultra-violette. Des comparaisons de structure m'ont conduit à effectuer également des mesures de spectrographie Raman.

Ces recherches secondaires m'ont amené à ne conserver comme capables de se prêter à des interprétations théoriques simples, que les *d*-tartrates à cations minéraux monovalents (Li, Na, Am, K, Rb et Cs) ou à cations organiques monovalents ($N(CH^3)^4$, $N(C^2H^5)^4$, $N(C^3H^7)^4$) qui possèdent tous la symétrie sphérique. J'ai étudié un cation type ne présentant pas une telle symétrie (ion benzylamine). J'ai rejeté, après étude, le tartrate de thallium, intéressant d'autre part à cause de la tendance à l'association que présentent les sels thalleux; les tartrates alcalino-terreux, qui ne présentent pas les caractéristiques des électrolytes forts, ou dont quelques-uns (T. Gl par ex.) ont un comportement suggérant une structure complexe.

Les deux premières parties de ce travail sont consacrées aux techniques et aux résultats expérimentaux concernant la Polarimétrie d'une part, et les mesures annexes d'autre part (Conductibilité, Absorption U. V., Effet Raman).

Dans la troisième partie, j'expose les interprétations théoriques suggérées par ces recherches.

PREMIÈRE PARTIE

POLARIMÉTRIE

GÉNÉRALITÉS

§ 1. Pouvoir rotatoire des tartrates. — Les variations des pouvoirs rotatoires spécifiques des corps actifs en solution, en fonction de la concentration, de la température, ou de la nature du solvant, ont suscité un très grand nombre de recherches qui se sont presque toutes orientées vers la mise en évidence d'un équilibre chimique entre plusieurs formes actives. Il faut bien reconnaître en effet que ce cas semble extrêmement fréquent. Cependant, certains sels actifs — tels les tartrates — étaient apparus à quelques auteurs (Landolt, 19) comme tout à fait normaux en ce sens qu'ils suivaient la loi de Biot sur la constance du pouvoir rotatoire spécifique. Hædrich (20) trouvait en cela une confirmation de la théorie d'Arrhénius : les tartrates, complètement dissociés dans l'eau, devaient tous présenter le pouvoir rotatoire du seul ion actif : l'ion tartrique.

On peut s'étonner d'ailleurs que les variations du pouvoir rotatoire spécifique des tartrates en solution avec la concentration ou avec la nature du cation associé soient passées pendant longtemps inaperçues : dans les limites des concentrations mesurables, certaines de ces variations atteignent un quart.

Il est vrai que les mesures qui figurent dans la littérature sont en général des mesures sporadiques sans lien entre

elles, certaines même ne portant pas d'indication de concentration.

M. E. Darmois (16) a le premier effectué sur ces corps des mesures systématiques dans un domaine de concentrations aussi étendu que possible. Pour rendre les pouvoirs rotatoires des différents tartrates directement comparables, il rapporte à l'ion tartrique le pouvoir rotatoire spécifique, au lieu de le rapporter à la molécule comme on le fait habituellement.

Si α_λ est la rotation observée en lumière de longueur d'onde λ sous l'épaisseur l dm ⁽¹⁾ d'une solution contenant par centimètre cube p grammes du corps actif, le pouvoir rotatoire spécifique de l'ion est :

$$(1) \quad [\alpha]_\lambda^{\tau--} = \frac{\alpha_\lambda}{lp} \cdot \frac{M}{T},$$

M étant la masse moléculaire du tartrate, T étant la masse ionique de l'ion tartrique ($T = -\text{COO} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COO}^- = 148$). M. Darmois trouvait ainsi que les courbes représentant $[\alpha]_\lambda^{\tau--}$ en fonction de la concentration formaient « un faisceau très régulier qui semble diverger d'une certaine région de l'axe des $[\alpha]$ et s'étaler dans l'ordre Li, Na, Am, K, Rb, Cs ». Les courbes Li et Na étaient constamment décroissantes ; les courbes Am, K, Rb et Cs constamment croissantes.

Le matériel expérimental utilisé ne permettait guère d'effectuer des mesures précises au-dessous de 0,1 M/L. Aussi les têtes de courbes restaient inconnues. Il devait en résulter certaines difficultés d'interprétation comme on va le comprendre. La variation en sens contraire de certaines courbes exige l'hypothèse de la superposition de deux phénomènes à effets inverses ; M. Darmois avait supposé que l'un d'eux

(1) L'usage continue à prévaloir de mesurer les rotations non sous l'unité de longueur mais sous 1 dcm.

résultait d'une action interionique et se traduisait par une *déformation* de l'ion au sens de Fajans (21), et que l'autre résultait d'une modification de nature chimique, telle qu'une déshydratation des ions aux fortes concentrations.

Le sens de ces effets était *a priori* arbitraire. Les considérations de grosseurs d'ions ne permettaient pas de lever l'indétermination, car on ne savait pas exactement s'il fallait adopter les rayons ioniques déduits des mobilités (1) ou les rayons cristallins (2). Certains faits, tels que l'analogie des effets des cations à charge élevée Ca^{++} , La^{+++} et des ions Li^+ , semblaient en faveur d'un petit diamètre pour l'ion Li (24), donc en faveur d'un effet négatif de la déformation. D'autres faits militaient en faveur de l'hypothèse inverse : la quasi-identité des effets de Rb et Cs (25), l'effet des gros ions organiques (26).

C'est cette dernière hypothèse qui semblait en définitive la plus féconde. L'augmentation du pouvoir rotatoire serait ainsi due à des actions interioniques, la diminution du pouvoir rotatoire à des actions s'exerçant entre un ion et les doublets-molécules du solvant. De la comparaison des actions entre deux charges ponctuelles et entre une charge ponctuelle et un doublet il est possible de déduire qu'aux faibles concentrations les premières actions doivent être prépondérantes par rapport aux secondes. *Les courbes descendantes doivent donc passer par un maximum.*

D'autre part, l'étude des têtes de courbes, où doit exister le seul phénomène d'interaction ionique, doit permettre d'amorcer l'étude des relations entre la variation du pouvoir rotatoire et la constitution de l'électrolyte.

Mes efforts ont donc tout d'abord porté sur l'augmentation

(1) V. les nombres de Hartley et Raikes, en note page 5.

(2) Bragg (22) donne : Li : 1,50; Na : 1,77; K : 2,07; Rb : 2,25; Cs : 2,37 Å. Wasastjerna (23) : Li : 0,72; Na : 1,01; K : 1,30; Rb : 1,50; Cs : 1,75 Å. On trouve des mesures plus récentes dans Wyckoff (96).

de la précision des mesures polarimétriques aux très faibles concentrations. Je donnerai des détails de réalisation et des nombres plus loin; je signale tout de suite que j'ai pu prolonger les courbes jusqu'à 1/1 000^e de mol./lit., et qu'elles se présentent bien comme on pouvait s'y attendre en admettant l'hypothèse de M. Darmois.

§ 2. Les conditions de précision dans la mesure des pouvoirs rotatoires. — Le problème expérimental que je m'étais proposé de résoudre comprenait deux parties : 1^o détermination de la courbe « pouvoir rotatoire-concentration » relative à un produit donné, avec le maximum de précision, *surtout aux faibles concentrations*; 2^o liaison entre elles des différentes courbes relatives aux différents corps, de manière à permettre une comparaison des effets spécifiques des cations.

En fait, les deux parties du problème n'étaient pas indépendantes : les grandeurs figurant dans la formule (1), susceptibles d'entraîner une dispersion des mesures effectuées sur un *corps donné*, sont : α , p et M . L'erreur $d\alpha/\alpha$ ne dépend que des constantes de l'appareil; l'erreur dp/p dépend de la technique de préparation des solutions; mais l'erreur dM/M , qui dépend de la définition du *produit* en expérience, peut très bien décaler complètement une courbe par rapport aux autres, si le produit préparé ne correspond pas à la définition du corps que l'on veut étudier. Cela peut se produire en particulier pour les corps difficilement cristallisables tels que $T.Li^2$ et $T[N(C^nH^{2n+1})^4]^2$. C'est pour remédier à cette importante cause d'erreurs que j'ai été amené à faire des vérifications systématiques par addition de sels neutres, méthode qui fournit une liaison rigoureuse entre les différentes courbes. A cause de l'importance que je serai obligé de donner à l'étude de cette dernière cause d'erreurs, je traiterai dans un chapitre spécial la préparation et la purification des produits et la méthode de liaison des courbes.

CHAPITRE PREMIER

Appareils et technique des mesures.

§ 1. Constantes des appareils. — La rotation observée α est la différence des lectures $\alpha_1 - \alpha_0$ faites en présence et en l'absence du corps actif, chacune d'elles étant faite avec une erreur absolue $d\alpha_1 = d\alpha_0$ qui, en dehors de la précision des réalisations mécanique et optique de l'appareil, dépend de la *longueur d'onde* utilisée, de l'*angle de pénombre*, de la *constance des positions* prises successivement par les parties mobiles de l'appareil et plus particulièrement par le tube.

En principe, toutes les mesures ont été effectuées pour 3 radiations du mercure, isolées au monochromateur de Bruhat : la radiation jaune (λ moyen = $5\,780\text{ \AA}$), la radiation verte ($\lambda = 5\,461\text{ \AA}$) et la radiation indigo ($\lambda = 4\,358\text{ \AA}$) ; mais en dehors des mesures de dispersion, tous les phénomènes seront représentés à partir des nombres déterminés avec la *lumière verte* qui est simple, qui donne des rotations plus élevées que la lumière jaune et qui bénéficie du maximum de sensibilité de l'œil.

L'extrême transparence, même sous grande épaisseur, des solutions étudiées ⁽¹⁾ et l'emploi de brûleurs à grande brillance (brûleurs Gallois-Bruhat à observation axiale) m'ont permis de réduire l'angle de pénombre à $0^{\circ}75$; cette transparence permet en outre de conserver le prisme de Lippich sur le polariseur, la constance de l'orientation de la ligne de séparation des plages étant une condition favorable à de bonnes mesures.

(1) Voir page 23 et suivantes les méthodes de purification des produits.

J'ai cherché à assurer la constance des positions prises par les parties mobiles de l'appareil. Un basculeur spécial assure à chaque allumage la même position du brûleur par rapport au spectrographe. Les extrémités des tubes polarimétriques portent des glaces sélectionnées *fixées à demeure*. Les effets de prismaticité et de biréfringence sont autant que possible compensés, et pour assurer tout au moins leur constance, les tubes sont munis d'un petit miroir latéral qui permet, par une méthode de levier optique, de donner aux tubes toujours la même position sur leurs vés de repos. La technique que j'ai adoptée conduit, comme on le verra plus loin, à opérer par concentrations croissantes sans que le solvant sorte du tube. Le contrôle de la constance du zéro au cours d'une même série de mesures ne peut donc s'effectuer que hors du tube. L'effet de colonne d'eau, qui peut devenir très notable, exige un changement de mise au point. Pour cette opération, je n'utilise pas le système à variation continue porté par l'appareil, l'œil pouvant accommoder différemment d'une mesure à l'autre et porter par suite des jugements différents; je compense l'effet d'eau par une lentille divergente placée toujours dans la même position derrière l'oculaire.

Les deux polarimètres de précision Jobin et Yvon que j'ai eus à ma disposition donnent au vernier sur limbe de 16 centimètres le $1/100^{\circ}$ de degré. Dans les meilleures conditions d'observation, la moyenne de 5 à 7 mesures faites en éliminant la mémoire musculaire est certainement exacte à $1/200^{\circ}$ de degré près. Il en résulte pour α une erreur absolue $d\alpha$ de $1/100^{\circ}$ de degré.

§ 2. Tubes polarimétriques. — L'erreur absolue $d\alpha$ étant ainsi rendue aussi minime que possible, l'erreur relative $d\alpha/\alpha$ peut être encore diminuée en augmentant α . Pour une longueur d'onde et une concentration données, cela ne peut être obtenu qu'en augmentant l'épaisseur l de la solution traversée. Cette augmentation se heurte à des difficultés croissan-

tes qui limitent vite tout progrès dans cette voie. La manipulation pénible de longs tubes, la grande consommation de produits qu'ils exigent, la difficulté qu'on éprouve à maintenir l'homogénéité de température de la colonne liquide, m'ont conduit à la limite supérieure de 3 m. qu'il ne semble pas y avoir intérêt à dépasser.

J'ai donc utilisé une échelle de tubes surtout conditionnée par leurs capacités internes. Voici les caractéristiques de ces tubes :

N° 1.	. . .	$l_1 = 300 \text{ cm.}$	$V_1 = 2\,760 \text{ cm}^3$	« Pyrex »
N° 2.	. . .	$l_2 = 175 \text{ —}$	$V_2 = 1\,000 \text{ —}$	« Silice »
N° 3.	. . .	$l_3 = 100 \text{ —}$	$V_3 = 125 \text{ —}$	« Pyrex »
N° 4.	. . .	$l_4 = 50 \text{ —}$	$V_4 = 50 \text{ —}$	« Pyrex »
N° 5.	. . .	$l_5 = 20 \text{ —}$	$V_5 = 25 \text{ —}$	« Pyrex »

Ces tubes sont entourés d'une chemise à circulation d'eau permettant d'obtenir une température homogène et constante, l'eau étant puisée dans un thermostat réglé à $1/25^\circ$ de degré près. Les extrémités des tubes ont été dressées par mes soins à l'aide d'une meule rectifiée, montée sur un bâti reposant sur le banc d'optique lui-même, le plan d'attaque de la meule étant préalablement réglé par une méthode optique. Les glaces sont fixées au baume de Canada sur ces extrémités et protégées par des chapeaux. Le remplissage et le nettoyage des tubes s'effectue par une tubulure latérale pouvant recevoir un ballon dont on verra le rôle plus loin. La technique de mesures utilisée supprime d'ailleurs le problème des lavages intermédiaires et du séchage.

La *figure 1* montre une extrémité des tubes de 300 et de 175 cm. Le tube T est scellé dans une monture solidaire d'une joue de caoutchouc entoilé C. Cette joue est fixée par sa périphérie à l'extrémité de la chemise L; elle permet le jeu libre de la dilatation du laiton par rapport au pyrex ou à la silice. Le ballon π est assujéti sur la tubulure latérale t par des pattes se bloquant par vis à oreilles sur la pièce de bois B

solidaire du ballon. M est le miroir qui permet de donner toujours la même orientation au tube.

Pour faciliter la manipulation de ces tubes qui, en ordre de marche, pèsent respectivement 30 et 12 kg, ils sont suspendus par l'intermédiaire de colliers à gallets G, à des câbles reliés à un pédalier muni de contrepoids (¹). Ils reposent par l'intermédiaire de vés sur un banc d'optique d'une seule

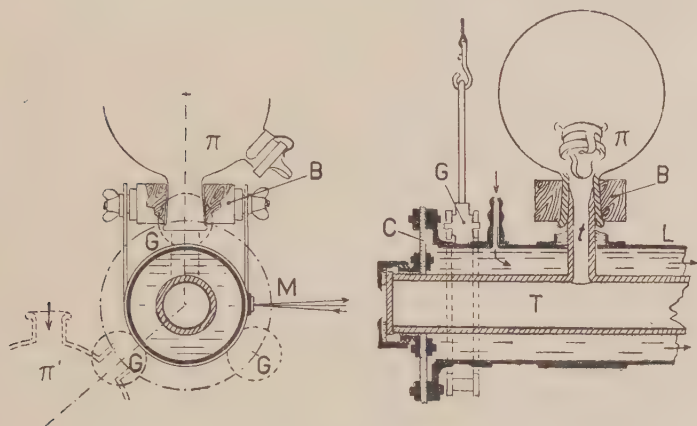


Fig. 1.

pièce, de 4 m. de longueur, portant les différentes parties du polarimètre.

Les tubes de 100, 50 et 20 cm., sont de réalisation plus simple. Ils ne diffèrent des tubes à circulation habituellement employés que par la présence du ballon latéral. Ils sont utilisés avec un second polarimètre monté sur banc de 2 m. Les réglages optiques sont faits, pour chacun des 2 polarimètres, pour les distances moyennes de travail.

Pour pouvoir effectuer des mesures dans un solvant quelconque, et à une température quelconque, sans avoir à me préoccuper de l'étanchéité des glaces de fermeture, j'ai fait

réaliser par les établissements « Pyrex » un tube de 1 m à glaces soudées suivant le procédé Lainé [28]. Le parallélisme des faces, l'absence de la biréfringence, sont réalisés d'une manière extrêmement satisfaisante. Le tube T (*fig. 2*) est maintenu par ses prolongements T', dans une chemise de fer FB, par 2 manchons de caoutchouc *m* disposés comme l'indique la figure. Le tube de fer est gainé d'amiant (A) et porte un enroulement chauffant rubané E. Des manchons amovibles M prolongent les extrémités pour éviter les condensations sur les faces externes des glaces *g*.

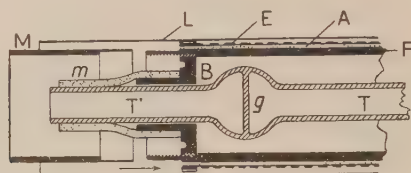


Fig. 2.

Ce tube avait été primitivement conçu pour permettre l'homogénéisation de la température par un bain de mercure remplissant l'intervalle compris entre la chemise de fer et le tube de Pyrex. Il comportait des vés renversés empêchant la flexion vers le haut du tube T, et un ajutage permettait le dégagement et la condensation des vapeurs de mercure. L'expérience a montré qu'un bain d'air était suffisant pour assurer l'homogénéité du liquide à étudier, jusqu'à 70°C. Aucune biréfringence sensible n'apparaissait lors de la chauffe.

§ 3. Technique des mesures. — Une assez grosse source d'erreurs provient de l'incertitude qui règne sur la valeur exacte de p (poids de matière active par centimètre cube de solution). J'ai absolument rejeté toute méthode susceptible

(¹) V. pour plus de détails : Peyches [27].

d'accumuler les erreurs ou de provoquer des erreurs systématiques, telles que les méthodes de dilutions successives à partir d'une concentration initiale élevée, ou de prélèvements variables effectués sur une même solution mère et amenés à un même volume. La nécessité de conserver les glaces fermant les tubes dans une position fixe, complique également le problème du nettoyage et du séchage. Les lavages successifs avec la solution en expérience entraînent enfin, avec les grands tubes, une consommation excessive de produits. Après de multiples essais, j'ai adopté la méthode suivante qui procède par concentrations croissantes utilisant le même solvant.

La tubulure latérale du tube polarimétrique porte différents repères définissant des volumes V , $V + 1$, $V + 2$, ... cm^3 ; l'étalonnage volumétrique de chaque tube est fait une fois pour toutes. Le tube est rempli d'eau jusqu'au trait de repère V et sert à la détermination du zéro. Le ballon π étant mis en place, il est amené par une rotation du tube, dans la position basse π' (*fig. 1*) et reçoit tout le liquide. Par l'orifice auxiliaire du ballon, une quantité *quelconque* du produit à l'état solide est introduite sans aucune intermédiaire entre le *vase à peser* qui le contient et le solvant. Après dissolution complète et agitation, le ballon est ramené dans sa position haute et le liquide est réintroduit dans le tube. Dès que la température est à nouveau uniformisée, une mesure peut être faite. Puis les opérations recommencent avec de nouvelles additions de produit. La connaissance de la masse totale introduite permet de calculer avec précision, à partir des densités données dans les tables ⁽¹⁾, la variation de volume qui résulte de ces additions. Les repères portés par la tubulure fournissent un contrôle grossier de ces calculs. Les variations de poids du vase à peser sont mesurées au dixième de milligramme près et représentent, avec la même précision, les quantités introduites dans le tube polarimétrique

(¹) *Intern. Crit. Tables.*

puisque'aucune perte, soit en produit, soit en solution, n'a pu se produire.

Pour les tartrates alcalino-terreux, qui sont extrêmement peu solubles, j'ai dû modifier légèrement la méthode en préparant le tartrate directement dans le tube polarimétrique, ce qui permet de le maintenir en sursaturation pendant le

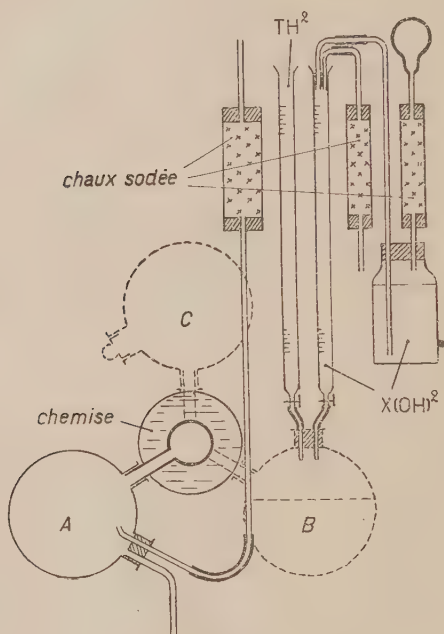


Fig. 3.

temps des mesures. D'autre part, la moindre trace de carbonatation rendant impossible toute mesure sous grande épaisseur, il est nécessaire d'opérer en milieu parfaitement décarbonaté. Pour cela, le tube et le ballon sont complètement remplis d'eau, puis vidés de telle sorte que seul de l'air décarbonaté puisse être admis à l'intérieur du système (position A de la *figure 3*). Le tube est alors rempli d'eau pure récemment bouillie et reçoit, de deux burettes contenant les solu-

tions titrées d'acide et de base maintenues en atmosphère décarbonatée, les quantités de produit nécessaires pour réaliser une concentration donnée (position B). Le liquide est alors réintroduit dans le tube (position C) pour la mesure. J'ai pu, par cette méthode, maintenir en solution, pendant un temps suffisant pour les mesures, des concentrations en tartrate de baryum ou strontium de l'ordre de 40 millimol./lit. La précipitation ne commence souvent qu'au bout de plusieurs heures.

§ 4. Erreurs. — a) *Pouvoir rotatoire spécifique*. Lorsque une courbe $[\alpha] = f(C)$ est tout entière déterminée avec un produit donné, l'erreur dM/M porte sur l'ensemble de la courbe et est indépendante des deux autres erreurs $d\alpha/\alpha$ et dp/p . Nous pouvons donc dès maintenant nous faire une idée de la précision qu'il est possible d'atteindre grâce à l'ensemble des précautions décrites plus haut.

L'erreur dp/p peut être mise sous la forme $dP/P + dV/V$; P représentant la quantité effectivement pesée pour être mise en solution dans un volume V . Les pesées étant effectuées au $1/10^6$ de milligramme, dP , portant sur deux opérations, est connu à $2 \cdot 10^6$ de milligramme près. Comme les plus petites quantités pesées correspondant à une millimolécule/litre dans 2760 cm^3 sont de l'ordre de $P = 500 \text{ mg.}$, on voit que cette cause d'erreurs est parfaitement négligeable. Il en est de même de dV/V qui est de l'ordre de $1/2500^6$. Par contre α est, aux très faibles concentrations, suffisamment petit pour que l'erreur $d\alpha/\alpha$ devienne importante. En première approximation, nous pouvons supposer la rotation observée sous 1 dm. proportionnelle à la concentration C . Dans le cas des tartrates, le coefficient de proportionnalité est de l'ordre de 0,007⁽¹⁾, C étant exprimé en millimolécules par litre (mM/L)

(1) La formule (1) de la page 6 peut être mise sous la forme

(2) $[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 10^6}{l \cdot C \cdot T}$ et comme $[\alpha]_v$ est, aux faibles concentrations, de l'ordre de 47° pour tous les tartrates, on a :

$$\alpha = 47 \times 148 \cdot 10^{-6} \cdot lC \simeq 0,007 lC.$$

et l en décimètres. En tenant compte de ce que nous avons trouvé pour valeur de $d\alpha$ nous pouvons écrire : $\frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{1,4}{l.C}$. Nous voyons donc que même avec le tube le plus long (30 dm.) la précision du $1/10^e$ de degré sur 47° (voir note) qu'il nous faudra exiger pour différencier les courbes ne pourra être atteinte au-dessous de 20 mM/L. C'est donc par un très grand nombre de mesures, portant sur des concentrations variées pour ne pas utiliser toujours la même région du limbe gradué, qu'il sera possible d'améliorer la précision pour les très faibles concentrations. Pour déterminer la tête de courbe du tartrate de potassium, par exemple, je n'ai pas fait moins d'une centaine de déterminations comportant chacune de 5 à 7 mesures.

b) *Dispersion rotatoire*. — Une autre grandeur caractéristique du pouvoir rotatoire est la *dispersion rotatoire*. Cette dispersion est habituellement mesurée pour les deux couples de couleurs *indigo/jaune* et *vert/jaune* et est représentée par l'une et l'autre des expressions :

$$(3) \quad \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = \rho, \quad \frac{\alpha_v}{\alpha_j} = \rho',$$

les indices affectant α se rapportant à la radiation considérée. ρ est la grandeur la plus intéressante car elle donne lieu à des variations atteignant la deuxième décimale.

L'erreur relative qui peut affecter cette grandeur est $\frac{d\rho}{\rho} = \frac{d\alpha_i}{\alpha_i} + \frac{d\alpha_j}{\alpha_j}$; or l'expérience montre que α_i est sensiblement de l'ordre de $1,8 \alpha_j$; la précision des pointés dans l'indigo est d'autre part 3 à 4 fois moindre que dans le vert ou le jaune; nous pouvons donc écrire : $\frac{d\rho}{\rho} \simeq 3 \frac{d\alpha_j}{\alpha_j}$, ou, en tenant compte du fait que ρ , est toujours voisin de 1,125 et que $d\alpha_j$ est de l'ordre de 0°01 :

$$\frac{d\rho}{\rho} \simeq \frac{5}{l.C}.$$

On ne sera donc sûr de la troisième décimale de ρ , même avec le plus long tube, que pour $C < 300 \text{ mM/L}$. On voit toute la difficulté qu'il y aura à tirer des conclusions de ce phénomène du second ordre qu'est la variation de la dispersion rotatoire. Aussi ne l'ai-je utilisé qu'en corrélation avec l'absorption U.V. pour chercher le sens des déplacements des bandes d'absorption responsables du pouvoir rotatoire.

CHAPITRE II

Définition des produits et liaison des courbes.

Les quelques résultats indiqués plus haut sur la précision à attendre des mesures polarimétriques montrent que, même sans précautions spéciales, les erreurs deviennent négligeables dès que la concentration s'élève au-dessus de N/10. Cependant, si on porte, comme je l'ai fait (27), sur un même graphique et en les ramenant aux mêmes conditions, toutes les mesures trouvées dans la littérature, de grosses différences apparaissent même aux fortes concentrations. De telles différences ne peuvent s'expliquer que par la différence des produits utilisés.

Les produits cristallisables sont parfois obtenus à différents degrés d'hydratation et les auteurs ne sont pas toujours d'accord sur le degré « normal » d'hydratation ; ainsi, T. Sr est décrit avec 4 H²O par Dulk (29), avec 3 H²O par Margnac (30). Pour d'autres corps, comme le tartrate de glucinium, il semble même que la fantaisie seule ait pu conduire à tant de formules différentes (31) (32) (33) (34). Le tartrate de lithium est habituellement obtenu sous une forme rappelant l'état colloïdal et extrêmement mal définie (35).

Pour toutes ces raisons l'étude rigoureuse de l'effet de cation est délicate, et d'autant plus délicate que les courbes sont plus voisines comme c'est le cas aux faibles concentrations. Il était donc absolument indispensable de partir de produits aussi purs que possible, répondant à une formule constante, et de contrôler les courbes les unes par les autres.

Ce sont ces deux points que je vais successivement étudier.

§ 1. Préparation et purification des produits. — J'ai eu à préparer un certain nombre de tartrates non commerciaux ; ces préparations nécessitant l'emploi d'*acide tartrique*, j'indiquerai tout d'abord comment j'ai pu obtenir ce dernier très pur. L'acide « pur cristallisé » du commerce est dissous dans l'eau tridistillée, filtré sur verre fritté, concentré et soumis à une recristallisation troublée. La détermination des températures extrêmes entre lesquelles s'effectue cette recristallisation est le seul point important de cette technique par ailleurs classique ; la température de départ doit permettre l'apparition des germes cristallins, mais le refroidissement doit en empêcher suffisamment le développement pour que le corps soit obtenu à l'état microcristallin facilement lavable. J'ai obtenu de bons résultats entre $+ 30$ et $- 10^{\circ}$ C., mais seule l'habitude peut indiquer la concentration de départ et la vitesse de refroidissement. Les solutions destinées aux mesures secondaires exigeant des produits très propres (effet Raman, absorption U. V.) étaient, de plus, ultrafiltrées sur sac de collodion ou sur membrane Duclaux [36]. Une technique analogue a été suivie pour la purification des *tartrates* commerciaux de *potassium*, *ammonium* et *sodium*. Etant donnée la faible solubilité de ces corps dans les mélanges d'alcool et d'eau, la microcristallisation peut être facilement obtenue par précipitation brusque à l'alcool.

Les *tartrates de rubidium* et de *césium* sont obtenus par action de l'acide tartrique sur le carbonate ; mais comme ces tartrates neutres sont très solubles à froid, il serait onéreux d'obtenir leur purification par recristallisations fractionnées ; il est préférable de passer par l'intermédiaire du bitartrate beaucoup moins soluble à froid, de purifier celui-ci et de faire agir la moitié du produit final sur l'autre moitié transformée en oxyde au creuset de platine. Le carbonate de départ peut d'ailleurs être lui-même purifié par recristallisation dans l'alcool.

Le *tartrate de lithium* est préparé par action de l'acide

tartrique sur le carbonate purifié ; ce dernier étant obtenu par précipitation à l'ébullition d'une solution de bicarbonate. Le tartrate obtenu n'apparaît pas cristallisé ; il retient très énergiquement de l'eau qui ne part complètement qu'à une température voisine de 180° C., pour laquelle d'ailleurs le produit commence à se décomposer. Toutes les mesures obtenues sur ce corps, y compris mes premières mesures personnelles [*loc. cit.*], sont, de ce fait, faussées ; l'erreur n'a pu être décelée que par la méthode à laquelle j'ai fait allusion plus haut, et qui permet de relier les courbes les unes aux autres. J'ai pu obtenir récemment le tartrate de lithium sous forme de beaux cristaux, dans un mélange de dioxane et d'eau. Dernièrement, j'ai constaté une précipitation cristalline par addition massive de LiCl en solution concentrée à une solution de TLi² de concentration supérieure à 0,5 M/L. Ces cristaux, lavés au mélange alcool-éther pour entraîner le chlorure de lithium, se sont révélés être du tartrate de lithium pur, cristallisé avec deux molécules d'eau. Ce produit, parfaitement défini, m'a permis de vérifier les points de la courbe précédemment corrigée.

Le *tartrate de thallium* s'obtient très facilement à partir du carbonate. Il est purifié par précipitation par l'alcool.

Les *tartrates de tétraméthyl-, tétraéthyl-, tétrapropyl-ammonium* s'obtiennent par l'action de l'acide tartrique sur la base récemment préparée par action de l'hydrate d'argent sur l'iodure de cette base. Ces tartrates, très déliquescents, sont conservés sous forme de solutions très concentrées. A condition de prendre un certain nombre de précautions pour éviter la perte de produits pendant les manipulations, le titre approximatif de cette solution est connu à partir des quantités de départ d'iodure et d'acide (1). La méthode de liaison permet encore de préciser la courbe.

(1) J'ai pu récemment faire cristalliser ces tartrates ; leur degré d'hydratation est à l'étude.

Le *tartrate de benzylamine* a été préparé par l'action d'une solution alcoolique d'acide tartrique sur une solution alcoolique de monobenzylamine. Il se présente sous une forme bien cristallisée et parfaitement stable ⁽¹⁾.

Dans toutes les préparations qui se font par mélange de solutions acide et basique, il est important de verser l'acide dans la base et non la base dans l'acide. Il se produit tout d'abord dans ce dernier cas du bitartrate qui, beaucoup moins soluble, précipite et peut fausser les résultats.

Tous les produits cristallisés sont desséchés à l'étuve à 60°-70° C. et conservés soit dans des fioles à peser à bouchon rodé, soit, pour les produits particulièrement hygroscopiques, dans des cloches à vide contenant de l'anhydride phosphorique.

Les molécules-gramme de ces différents produits, adoptées pour la détermination des concentrations, sont :

T. H ²	= 150	T. K ² , 1/2 H ² O	= 235
T. (Benz.) ²	= 364	T. Am	= 184
T. Cs ²	= 414	T. Na ² , 2 H ² O	= 230
T. Rb ²	= 316	T. Li ² , aq ?	= 162 + aq ?

Pour les tartrates alcalino-terreux et les tartrates des bases organiques ammoniées, les concentrations sont définies à partir des teneurs en acide.

§ 2. Erreur de définition des produits. — Il va sans dire qu'avant chaque prélèvement destiné à une expérience, le produit est longuement agité de manière à répartir uniformément dans la masse les modifications locales qui auraient pu se produire. Mais malgré toutes les précautions prises, il est en définitive possible que le produit soit différent de celui que l'on attend : soit parce qu'il est légèrement mais uniformément humide ; soit parce qu'il est dans un état de

(1) J'ai indiqué plus haut comment je préparais dans le tube polarimétrique lui-même, les tartrates alcalino-terreux.

cristallisation ne comportant pas le nombre de molécules d'eau attendu ; soit parce que le produit, trop hygroscopique pour être conservé sec, se présente sous forme de solution de titre seulement approximativement connu. Il est dès lors intéressant de se demander quelle est la répercussion, sur l'ensemble d'une courbe, d'une telle source d'erreur.

Supposons qu'à un ion-gramme tartrique corresponde réellement une masse M' de produit, alors que tous les cal-

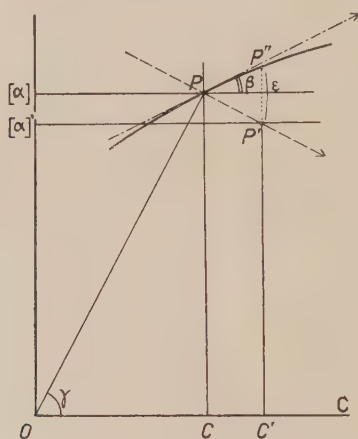


Fig. 4.

culs sont effectués à partir d'une masse M . Il en résulte deux erreurs ; l'une portant sur la concentration, qui est réellement $C = C' \frac{M}{M'}$ — alors qu'on croit avoir préparé une concentration C' — ; l'autre portant sur le pouvoir rotatoire spécifique calculé, que l'on trouve égal à $[\alpha]' = [\alpha] \frac{M}{M'}$, au lieu de $[\alpha]$. Le point du graphique (fig. 4) correspondant à cette mesure est porté avec les coordonnées C' et $[\alpha]'$, en P' , alors qu'il devrait se trouver sur la courbe réelle, en P , de coordonnées C et $[\alpha]$. Le point de la courbe réelle correspon-

dant à la concentration C' est P'' . L'écart entre P'' et P' est donc :

$$\varepsilon = [\alpha]' - [\alpha] - (C' - C) \operatorname{tg} \beta,$$

$\operatorname{tg} \beta$ étant la pente moyenne de la courbe entre P et P'' . En remplaçant $[\alpha]'$ et C' par leurs valeurs, et en tenant compte du fait que M et M' ne sont jamais très différents, il vient :

$$\varepsilon = -\frac{dM}{M} ([\alpha] + C \operatorname{tg} \beta).$$

L'erreur est nulle si $\operatorname{tg} \beta = -\frac{[\alpha]}{C} = -\operatorname{tg} \gamma$, γ désignant l'angle que fait la droite OP avec l'axe des C .

Cette condition est grossièrement réalisée pour les concentrations élevées des tartrates de lithium et de bases ammoniées. Cette remarque explique pourquoi, malgré les grosses causes d'erreur afférentes à ces corps mal définis, les queues des courbes correspondantes ont toujours été assez bien déterminées. Si l'on compare les nombres que j'ai donnés autrefois (27) sur le tartrate de lithium aux nombres qui figurent p. 40, on constatera que les différences s'atténuent aux fortes concentrations.

A priori, il semble que l'écart ε doive être plus grand pour les courbes montantes ($[\alpha]$ et $\operatorname{tg} \beta$ de mêmes signes) que pour les courbes descendantes ($[\alpha]$ et $\operatorname{tg} \beta$ de signes contraires); pratiquement, étant données les valeurs de dM et M réellement rencontrées, il n'en est pas ainsi, comme le montreront les exemples qui vont suivre.

L'expression de ε peut se mettre sous la forme :

$$\varepsilon = -\frac{dM}{M} \left([\alpha] + \frac{d[\alpha]}{dC} C \right),$$

je montrerai plus loin (p. 47) qu'il est possible de représenter les courbes $[\alpha] = f(C)$ par une équation de la forme :

$$(4) \quad [\alpha] = [\alpha]_0 + AC^{1/3} + BC^{2/3},$$

dans laquelle seul B diffère d'un tartrate à un autre. Il en résulte pour ε l'expression :

$$\varepsilon = -\frac{dM}{M} \left([\alpha]_0 + \frac{4}{3} AC^{1/3} + \frac{5}{3} BC^{2/3} \right).$$

Pour $C = 0$, ε se réduit à $\varepsilon_0 = -\frac{dM}{M} [\alpha]_0$. $[\alpha]_0$ devant être le même pour tous les tartrates (45°7), il est possible, lorsque la courbe expérimentale extrapolée vers l'axe des $[\alpha]$ ne passe pas par ce point, d'en déduire l'erreur dM commise sur la détermination de la masse moléculaire du tartrate, quitte à vérifier par la suite ce point par une méthode chimique. Pour une erreur portant sur une demi-molécule d'eau de cristallisation par exemple, avec un tartrate de masse moléculaire 230, l'erreur ε est : $|\varepsilon| = \frac{9}{230} \times 45^{\circ}7 = 1^{\circ}8$; l'extrapolation graphique de la courbe fournit toujours une précision bien supérieure; on a donc là une méthode très précise pour déterminer la masse moléculaire réelle d'un tartrate.

J'ai appliqué cette remarque au tartrate de strontium et j'ai trouvé que ce corps ne contenait point quatre molécules d'eau de cristallisation, comme l'indiquait Dulk, mais trois seulement comme l'avait trouvé Marignac (*loc. cit.*).

Lorsque la concentration croît, ε croît constamment pour les courbes croissantes (A et B positifs), passe par un maximum pour les courbes décroissantes (A positif, B négatif); ce maximum est atteint pour la concentration $C_m = - (4A/10B)^3$. Pour fixer les idées, j'indique ci-dessous l'ordre de grandeur de ε pour les tartrates de césium ($A = + 0,64$, $B = + 0,010$) et de lithium ($A = + 0,64$, $B = - 0,085$) (je suppose l'erreur dM portant sur une demi-molécule d'eau : $dM = 9$, $M_{TCS^2} = 414$, $M_{TLi^2} = 162$) :

T. CS^2 :	$C = 0$	$ \varepsilon _0 = 1^{\circ}$
	$C = 1\ 000$	$ \varepsilon = 1^{\circ}2$
T. Li^2 :	$C = 0$	$ \varepsilon _0 = 2^{\circ}54$
	$C_m = 27$	$ \varepsilon _m = 2^{\circ}61$
	$C = 1\ 000$	$ \varepsilon = 1^{\circ}67$

Dans tous les cas, on voit que ce n'est qu'aux très fortes concentrations que ε diffère notablement de ε_0 . A de telles concentrations, les courbes des différents tartrates sont très nettement séparées et aucune confusion n'est possible.

Il est donc possible de se contenter de décaler en bloc une courbe faussée par suite d'une erreur de définition de produit, de manière à faire coïncider l'origine avec la valeur 45°7 ; réciproquement, il suffira de connaître un point — correspondant à une concentration quelconque — par lequel doit passer réellement une courbe approximativement déterminée pour obtenir, par un simple décalage d'ensemble, la courbe corrigée. Cette dernière remarque trouvera plus loin son application.

§ 3. Méthode de liaison des courbes. — a) *Remarque préliminaire.* — M. Darmois a depuis longtemps remarqué (*loc. cit.*) que l'addition à un tartrate, d'un sel neutre homocationique optiquement inactif, provoquait une variation du pouvoir rotatoire spécifique identique à celle que produirait l'augmentation de la concentration du tartrate. J'ai repris ses expériences et donnerai plus loin les résultats que j'ai obtenus. J'admettrai pour le moment, que, tout au moins en première approximation, la variation est surtout conditionnée par le cation, la nature de l'anion ne semblant jouer qu'un rôle de second ordre.

b) *Mélanges de corps actifs.* — Réalisons un mélange de deux corps actifs T. A et T. B, pris respectivement à la concentration C_1 et C_2 . La loi d'additivité de Biot indique que la rotation observée est la somme des rotations dues à chacun des tartrates. Cette loi est habituellement interprétée de la façon suivante : si T. A était seul en solution, à la concentration C_1 , la rotation observée α_1 serait liée au pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_1^{C_1}$ relatif à la concentration C_1 , par la relation :

$$[\alpha]_1^{C_1} = K \frac{\alpha_1}{C_1} ;$$

de même pour le corps T.B, qui conduirait à :

$$[\alpha]_2^{C_2} = K \frac{\alpha_2}{C_2}.$$

En appliquant la relation de Biot $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$, on obtient le pouvoir rotatoire spécifique apparent $[\alpha]$ relatif à la concentration totale en ions actifs $C_1 + C_2$:

$$[\alpha] = [\alpha]_1^{C_1} \frac{C_1}{C_1 + C_2} + [\alpha]_2^{C_2} \frac{C_2}{C_1 + C_2}.$$

Cette manière de voir est incorrecte. Dans le mélange, un ion T se trouve en présence de $N(C_1 + C_2) - 1 \neq N(C_1 + C_2)$ anions T, NC_1 cations A et NC_2 cations B ($N =$ nombre d'Avogadro). Nous pouvons remplacer l'ensemble de ces cations par des cations à propriétés intermédiaires entre celles de A et de B, en quantité $N(C_1 + C_2)$. Or la solution contenant $N(C_1 + C_2)$ anions T et $N(C_1 + C_2)$ cations A a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_1'$ relatif à la concentration $C_1 + C_2$. De même, la solution contenant $N(C_1 + C_2)$ anions T et $N(C_1 + C_2)$ cations B a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_2'$ relatif à la concentration $C_1 + C_2$. Il est donc vraisemblable que les propriétés de la solution contenant les cations mixtes doivent se déduire non des propriétés des solutions T.A et T.B prises à leurs concentrations individuelles C_1 et C_2 , mais bien des propriétés que possèdent individuellement ces solutions à la concentration $C_1 + C_2$.

Pour vérifier ce point il est particulièrement indiqué de choisir deux tartrates fournissant des courbes dont la moyenne des ordonnées soit très différente pour deux concentrations : C et 2C par exemple. Deux tartrates dont le pouvoir rotatoire croît avec la concentration sont dans ce cas ; je reproduis ci-dessous les nombres relatifs à T.K² et T.B² ⁽¹⁾ pris

⁽¹⁾ T.B² représente symboliquement le *tartrate de benzylamine*.

successivement à 500 mM/L. et 1 000 mM/L., et les nombres relatifs au mélange T.K² (500) + T.B² (500) :

TABLEAU I

$[\alpha]_1$ T.K ² 500	$[\alpha]_1'$ T.K ² 1 000	$[\alpha]_2$ T.B ² 500	$[\alpha]_2'$ T.B ² 1 000	$\frac{1}{2}([\alpha]_1 + [\alpha]_2)$ calc.	$\frac{1}{2}([\alpha]_1' + [\alpha]_2')$ calc.	T.K ² 500 + T.B ² 500 exp.
50°9	52°1	52°2	55°3	51°5	53°7	53°6

L'accord entre les nombres des deux dernières colonnes est excellent.

J'ai également vérifié le fait pour T.K² et T.Na², pris à deux concentrations telles que le pouvoir rotatoire de l'un varie beaucoup alors que celui de l'autre varie peu (voisinage du maximum de T.Na²). Voici les nombres trouvés :

TABLEAU I bis

$[\alpha]_1$ T.K ² 100	$[\alpha]_1'$ T.K ² 200	$[\alpha]_2$ T.Na ² 100	$[\alpha]_2'$ T.Na ² 200	$\frac{1}{2}([\alpha]_1 + [\alpha]_2)$ calc.	$\frac{1}{2}([\alpha]_1' + [\alpha]_2')$ calc.	T.K ² 100 + T.Na ² 100 exp.
48°6	49°4	47°5	47°6	48°05	48°5	48°5

L'observation de ces faits montre d'ailleurs qu'il s'agit bien de corps complètement dissociés. Si, en effet, nous prenons un tartrate peu dissocié, ayant le pouvoir rotatoire $[\alpha]_2$ et le degré de dissociation δ à la concentration C, $[\alpha]_2'$ et δ' à la concentration 2C, et si nous ajoutons à une concentration C de ce tartrate une concentration égale d'un autre tartrate complètement ionisé, nous devons faire régresser la dissociation du premier bien en deçà de δ' ; la loi précédente ne

doit plus être vérifiée. C'est en effet ce que l'on observe avec le tartrate de thallium certainement peu dissocié (V. p. 83), et auquel on ajoute du tartrate de potassium :

TABLEAU 1 *ter*

$[\alpha]_1$ T.K ² 50	$[\alpha]_1'$ T.K ² 100	$[\alpha]_2$ T.Tl ² 50	$[\alpha]_2'$ T.Tl ² 100	$\frac{1}{2}([\alpha]_1 + [\alpha]_2)$ calc.	$\frac{1}{2}([\alpha]_1' + [\alpha]_2')$ calc.	T.K ² 50 + T.Tl ² 50 exp.
48°0	48°6	23°4	16°8	35°7	32°7	31°2

Le point expérimental est nettement au-dessous de la moyenne des ordonnées correspondant à la concentration 2C.

De ces diverses expériences se dégage la remarque suivante :

Le pouvoir rotatoire spécifique de l'ion tartrique $[\alpha]'$ dans un mélange équi-moléculaire de deux tartrates complètement dissociés, pris individuellement à une concentration C, est la moyenne arithmétique des pouvoirs rotatoires $[\alpha]_1'$ et $[\alpha]_2'$ de chacun de ces tartrates, pris à la concentration 2C.

c) *Effet de surcharge cationique.* — D'après la remarque préliminaire, qui fait état du rôle prépondérant du cation, nous devons penser que le même résultat doit être obtenu en ajoutant à un tartrate T.A, pris à la concentration C, un sel inactif X.B, à la même concentration. C'est cette remarque qui m'a conduit à une méthode de liaison des courbes. Considérons deux courbes $[\alpha] = f(C)$, supposées exactes, relatives à deux tartrates T.A et T.B. Si on ajoute à un de ces tartrates, T.A par exemple, pris à la concentration C, un sel inactif sur la lumière polarisée X.B, et si l'on porte à partir de C comme origine les concentrations de X.B, les pouvoirs rotatoires correspondants, calculés pour la concentration constante en ion tartrique C, se placent sur une courbe

TA + XB qui se rapproche de la courbe T.B (fig. 5). Pour une concentration C_1 lue sur le graphique, on peut supposer que la solution est formée de :

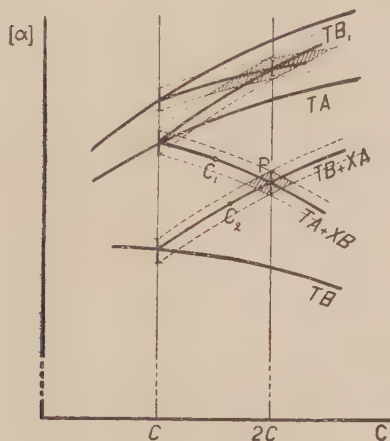
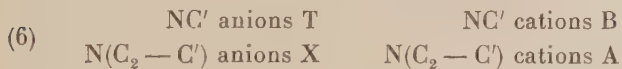


Fig. 5.

Si de même, on ajoute au tartrate T.B, pris à la concentration C' , un sel X.A, on a pour une concentration C_2 lue sur le graphique :



et la courbe TB + XA se rapproche de la courbe T.A.

Les deux courbes TA + XB et TB + XA se coupent en un point P. Si on part de la même concentration initiale en ion tartrique ($C = C'$), et si chacun des ions figurant dans (5) et (6) joue individuellement son rôle, *sans se souvenir du sel dont il est issu*, à la concentration correspondant au point P,

les deux solutions doivent être dans des états identiques. Il vient alors, en égalant les concentrations des différents ions :

$$\begin{array}{rcl}
 & C_1 - C = C_2 - C & (X) \\
 (7) & C_1 - C = C & (B) \\
 & C_2 - C = C & (A)
 \end{array}$$

D'où $C_1 = C_2 = 2C$. *Le point de rencontre des deux courbes doit se produire pour une concentration double de la concentration initiale commune.*

(Le raisonnement fait ici suppose que l'anion et le cation ont même valence, mais il subsiste dans tous les cas si l'on convient d'exprimer les concentrations en équivalents.)

La détermination des courbes TA + XB et TB + XA comporte les mêmes causes d'erreur que la détermination des courbes T.A et T.B; mais, alors que les erreurs relatives à ces dernières courbes diminuent quand la concentration croît, celles des courbes correspondant à l'addition des sels neutres restent sensiblement constantes, et égales à ce qu'elles étaient pour la concentration initiale C. L'erreur maximum dont peut être entachée l'ordonnée du point de rencontre P est indépendante de l'angle sous lequel se coupent les deux courbes; par contre, l'erreur en abscisses est d'autant plus forte que les courbes se coupent sous un angle plus faible (*fig. 5*). Pour vérifier la loi $C_1 = C_2 = 2C$, je me suis donc adressé à deux tartrates donnant des courbes très écartées : j'ai choisi les tartrates de potassium et de sodium. Les nombres reproduits dans le *tableau 6* (p. 43) montrent que cette loi se vérifie avec toute la précision possible.

Il est facile de montrer que si les concentrations initiales des deux tartrates sont légèrement différentes, soit C et C', c'est pour la concentration C + C' que se produit l'intersection des courbes.

d) *Contrôle des courbes.* — Considérons maintenant deux courbes $[\alpha] = f(C)$, dont l'une (T.A) est exacte, et l'autre

(T.B)' est faussée par suite d'une erreur de définition du produit (*fig. 6*). L'addition d'une concentration C de sel inactif X.B à la concentration C de tartate T.A, conduit à un point P_A . L'addition d'une concentration C de sel inactif X.A à la concentration erronée C de tartrate (T.B)', conduit à un point $P_{B'}$, qui ne coïncide plus avec le point P_A . On est ainsi averti de l'erreur commise. L'étude rigoureuse de cette erreur est complexe; mais j'ai montré, dans un cas plus

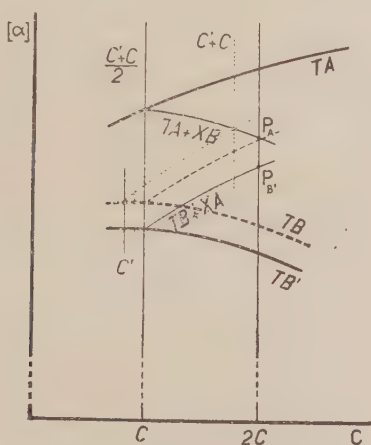


Fig. 6.

simple (p. 29), que l'on peut se contenter de faire subir à la courbe erronée un décalage d'ensemble, de manière à l'amener à passer par un point que l'on sait correct. *Il suffit donc ici de décaler en hauteur l'ensemble de la courbe (T.B)', de manière à faire coïncider le point $P_{B'}$ avec le point P_A .* On peut d'ailleurs serrer le problème de plus près : soient T.B la courbe corrigée, et ε le décalage qu'on a dû lui faire subir ; la concentration exacte C' du corps (T.B)' qui aurait dû figurer dans l'expérience est :

$$C' = C \left(1 + \frac{\varepsilon_0}{[\alpha]} \right);$$

la nouvelle intersection des courbes $(TA)_C + XB$ et $(TB)_{C'} + XA$ doit avoir lieu pour la concentration :

$$C + C' = C \left(2 + \frac{\epsilon_0}{[\alpha]} \right).$$

J'ai appliqué cette méthode de contrôle à toutes les courbes relatives aux tartrates monovalents. C'est ainsi que j'ai été amené à découvrir un léger écart systématique pour les couples de courbes $T.K^2 + 2 Li.Cl$ et $T.Li^2 + 2 K.Cl$ d'une part, $T.Na^2 + 2 Li.Cl$ et $T.Li^2 + 2 Na.Cl$ d'autre part. Cet écart provenait d'une eau de pseudo-cristallisation dont je n'avais pu débarrasser complètement le tartrate. Il était trop faible pour que l'extrapolation graphique vers l'axe des $[\alpha]$ ait pu le déceler (V. *tableaux 7 et 8*, pp. 44-45).

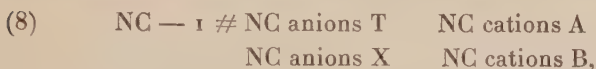
On comprendra tout l'intérêt de ces contrôles quand on saura que ce n'est qu'après la découverte de cette erreur que, la courbe du tartrate de lithium étant rentrée dans le cadre de l'équation en racine cubique de C , j'ai pu tenter une explication générale des phénomènes observés ⁽¹⁾.

(¹) C'est la même cause d'erreur qui a amené Pasteur (80) à annoncer que la rotation observée avec le sel de Seignette $T.NaK$ (3003 pour une certaine expérience) était différente de celle qu'il observait avec le mélange équivalent $1/2 [T.Na^2 + T.K^2]$ (26067 pour l'expérience correspondante). J'ai eu récemment l'occasion de refaire cette expérience avec des produits parfaitement définis. Voici les rotations observées en lumière verte, sous 2 dcm. :

$T.K^2$ ($C = 0,5$ M/L)		$\alpha_v = 7053$
$T.Na^2$ ($C = 0,5$ M/L)		$\alpha_v = 7001$
moyenne		7027
$T.NaK$ ($C = 0,5$ M/L)		$\alpha_v = 7028$
$T.K^2$ ($C = 1$ M/L)		$\alpha_v = 15043$
$T.Na^2$ ($C = 1$ M/L)		$\alpha_v = 13073$
moyenne		14058
$T.NaK$ ($C = 1$ M/L)		$\alpha_v = 14053$

Il y a identité expérimentale, ce qui est en accord avec l'hypothèse ionique. J'ai constaté la perte d'une partie de l'eau de cristallisation du sel de Seignette $T.NaK, 4H_2O$ déjà au-dessous de 60° , — ce qui peut expliquer l'erreur de Pasteur.

e) *Détermination approchée d'une courbe.* — Reprenons les deux courbes $[\alpha] = f(C)$, supposées exactes et relatives aux deux tartrates T.A et T.B. A une concentration C de chacun de ces tartrates, ajoutons respectivement des concentrations C de sels neutres X.B et X.A. Au point d'intersection P des deux courbes TA + XB et TB + XA, un ion T, pris isolément dans le mélange, se trouve en présence de :



et possède le pouvoir rotatoire $[\alpha]$.

Réalisons d'autre part un mélange T.A + T.B, chacun des tartrates étant pris à la concentration C., Un ion T se trouve en présence de :



son pouvoir rotatoire $[\alpha]'$ est égal, comme je l'ai montré plus haut, à la moyenne des pouvoirs rotatoires $[\alpha]_1'$ et $[\alpha]_2'$ que posséderait isolément chacun des tartrates à la concentration $2C$.

(9) ne diffère de (8) que par la nature d'une certaine partie des anions. D'après la remarque préliminaire (p. 29), $[\alpha]$ de (8) doit être pratiquement égal à $[\alpha]'$ de (9). On comprend dès lors l'intérêt qu'il y a à porter sur le même diagramme et dans une même échelle de concentrations les courbes T.A, T.B, TA + XB, TB + XA : l'ordonnée du point d'intersection P est la moyenne arithmétique des ordonnées des courbes T.A et T.B correspondant à la même abscisse.

Soit maintenant T.A la courbe relative à un tartrate parfaitement défini. Il est possible — si on ne recherche pas une grande précision — de tracer la courbe relative à un autre tartrate *sans avoir à préparer effectivement ce tartrate*. Il suffit d'ajouter à T.A pris à des concentrations C_1 , $C_2 \dots$, des concentrations C_1 , $C_2 \dots$, d'un sel neutre inactif

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux.

§ 1. Effet de concentration et effet de cation sur le pouvoir rotatoire et la dispersion de l'ion tartrique. — Ayant fait un grand nombre de mesures sur des concentrations extrêmement variées de tartrates préparés ou purifiés par des méthodes différentes, je ne puis songer à reproduire ici les résultats bruts de mes expériences. Après une étude critique de tous les résultats, j'ai calculé, pour différents intervalles de concentration, la valeur la plus probable du pouvoir rotatoire pour le centre de cet intervalle. Ce sont ces valeurs qui figurent dans les tableaux ci-dessous ; elles conservent ainsi un caractère plus « expérimental » que si elles reproduisaient les ordonnées de la courbe moyenne passant par les points expérimentaux.

Le solvant est l'eau pure (tridistillée ou préparée par la méthode de Guntz ⁽¹⁾).

Les concentrations sont exprimées en *millimolécules par litre* de solution à 20°C.

Les pouvoirs rotatoires spécifiques sont rapportés à l'ion tartrique. Ils sont relatifs à la raie verte du mercure et sont mesurés à 20° C. Ils sont exprimés en degrés et fractions décimales de degré.

J'ai représenté symboliquement le radical tartrique par T ; les ions tétraméthyl-, tétraéthyl, tétraprophyl- ammonium respectivement par Θ , Θ' et Θ'' ; l'ion benzylamine par B.

Le tableau 2 donne $[\alpha]_D^{T-}$ pour les tartrates à cations

(1) Voir page 66.

TABLEAU 2. — Variations de $[\alpha]_{v,20^{\circ}\text{C}}^T$ en fonction de la concentration et en fonction du cation monovalent associé.

C mM/L.	T.Li ²	T.Na ²	T.Am ²	T.K ²	T.Rb ²	T.Cs ²
1	—	46° 3 ₅	46° 4	46° 4	46° 4	—
4	46° 6	46,6	46,7	46,7	46,8	46° 7
10	46,7	46,9	47,0	47,0	47,1	47,1
20	46,8	47,1	47,3	47,5	47,6	47,6
50	46,8 ₅	47,3	48,0	48,0	48,1	48,2
100	46,8	47,5	48,5	48,6	—	48,9
200	46,6	47,6	49,1	49,4	—	—
300	46,3	47,5	49,6	50,0	—	—
500	45,6	47,3	50,2	50,9	(V. mesures de Rimbach [78] pour les fortes concentrations)	(V. mesures de Darmon [24] pour les fortes concentrations)
750	44,7	46,9	50,7	51,5	—	—
1 000	43,8	46,4	51,0	52,1	—	—
1 250	42,8	45,9	51,4	52,5	—	—
1 500	41,7	45,3	51,7	52,8	—	—
2 000	40,0	44,2	—	53,3	—	—

C mM/L.	T.θ ²	T.θ ^{1/2}	T.θ ^{0/2}	T.B ²	T.H ²	T.Tl ²
1	—	—	—	—	26°	45° 4
4	46° 5	—	—	—	22,5	41,2
10	46,8	—	—	47° 1	20,0	36,0
20	46,9	—	—	47,6	18,6	31,2
50	47,1	46° 5	46° 1	48,3	17,0	23,4
100	47,1	46,0	45,7	49,0	16,2	16,8
200	46,9	45,0	44,7	50,1	15,6	11,1
300	46,7	44,0	43,9	50,9	15,3	8,8
500	46,3	41,5	42,8	52,2	14,9	7,0
750	46,0	38,4	—	53,6	14,1	6,6
1 000	45,8	35,6	—	55,3	13,6	5,0
1 250	45,8	33,0	—	56,8	—	—
1 500	46,0	30,8	—	59,7	—	—
1 750	46,5	28,9	—	—	—	—
2 000	47,4	—	—	—	—	—
2 250	49,0	—	—	—	—	—
2 500	51,2	—	—	—	—	—

monovalents. A titre comparatif, j'y ai joint les nombres relatifs à l'acide tartrique. Le *tableau 3* donne les dispersions $\rho = \frac{\alpha_{4358}}{\alpha_{5780}}$ pour les mêmes tartrates. Les *tableaux suivants 4 et 5* donnent les pouvoirs rotatoires et les dispersions des tartrates à cations du type bivalent.

TABLEAU 3. — *Variations de la dispersion rotatoire $\rho = \frac{\alpha_{4358}}{\alpha_{5780}}$ en fonction de la concentration, et en fonction du cation monovalent associé ⁽¹⁾.*

C mM/L.	T.Li ²	T.Na ²	T.Am ²	T.K ²	T.Rb ²	T.Cs ²
50	1,77	1,75	1,77	1,75	—	—
100	1,778	1,770	1,778	1,770	1,770	1,770
200	1,783	1,779	1,783	1,781	1,781	1,783
500	1,784	1,779	1,789	1,787	1,789	1,792
1 000	1,781	1,774	1,794	1,789	1,793	1,800
1 500	1,778	1,770	1,798	1,789	—	1,806

C mM/L.	T.Θ ²	T.Θ ^{1/2}	T.Θ ^{1/2}	T.B ²	T.H ²	T.Tl ²
20	—	—	—	—	1,28	1,61
50	1,77	—	—	—	1,25	1,41
100	1,786	—	1,775	1,780	1,24	1,14
200	1,778	1,775	1,770	1,789	1,22	0,75
500	1,776	1,760	1,760	1,802	1,19	-0,16
1 000	1,774	1,740	—	1,810	1,12	—
1 500	1,780	1,723	—	1,823	—	—
2 500	1,800	—	—	—	—	—

(¹) La dispersion $\rho' = \frac{\alpha_{5461}}{\alpha_{5780}}$ est sensiblement voisine de 1,125 entre 2 000 mM/L. et 500 mM/L. pour les 10 premiers tartrates; elle descend au-dessous de 1,120 vers C = 100. Pour T.Tl², elle prend les valeurs suivantes, dans l'ordre du tableau : (1,096)-(1,085)-(1,066)-(1,036)-(0,976).

TABLEAU 4. — Variations de $[\alpha]_{\text{v}, 20^\circ \text{C}}^{\text{T}}$ et de $\rho = \frac{\alpha_{4358}}{\alpha_{5780}}$ en fonction de la concentration, pour le tartrate de glucinium.

C mM/L.	$[\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}}$	$\rho = \alpha_i/\alpha_j$	C mM/L.	$[\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}}$	$\rho = \alpha_i/\alpha_j$
1	110,0	1,90	200	127,9	—
4	117,3	2,01	300	127,0	2,02
10	121,5	2,02	500	125,3	—
20	124,0	2,02	1 000	122,0	2,01
50	126,8	2,02	1 500	119,8	2,01
100	128,2	2,03	2 000	118,5	—

TABLEAU 5. — Variations de $[\alpha]$ et de ρ , en fonction de la concentration et en fonction du cation bivalent.

C mM/L.	T. Ca		T. Sr		T. Ba	
	$[\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}}$	$\rho = \alpha_i/\alpha_j$	$[\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}}$	$\rho = \alpha_i/\alpha_j$	$[\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}}$	$\rho = \alpha_i/\alpha_j$
1	44,8	—	—	—	44,0	—
2	44,3	—	43,5	—	42,0	—
4	43,5	—	42,5	—	40,0	—
8	42,5	—	41,0	—	38,3	—
12	41,7	1,68	40,1	1,76	37,2	1,72
20	—	—	39,0	1,75	35,8	1,70
30	—	—	38,0	—	34,8	1,69
40	—	—	37,7	—	34,3	1,60

§ 2. Contrôle des courbes par addition de sels neutres. — Je donne ci-dessous quelques exemples du contrôle auquel j'ai soumis tous les tartrates, et dont j'ai exposé la méthode page 29.

C_0 représente la concentration de départ en tartrate pur auquel on ajoute ensuite le sel neutre. C représente la con-

centration en *tartrate* qui contiendrait le même nombre de cations que le mélange étudié. Dans les exemples ci-dessous $C = C_0 + C'/2$.

(C' étant la concentration (en mM/L.) de l'halogénure alcalin ajouté.)

TABLEAU 6. — $T.K^2 + NaCl$ et $T.Na^2 + KCl$
(exemple de contrôle d'une courbe exacte).

T.K ² + NaCl			T.Na ² + KCl		
C ₀	C	[α] _v ^T	C ₀	C	[α] _v ^T
50		48,0	50		47,3
	100	47,95		100	48,0
	200	47,85		200	48,8
	500	47,35		500	50,5
150		49,1	150		47,6
	300	48,8		300	48,8
	500	48,3		500	50,4
500		50,9	500		47,3
	1 000	49,7		1 000	49,8
1 000		52,1	1 000		46,4
	2 000	48,8		2 000	48,8

On remarque l'excellente concordance des nombres relatifs aux deux mélanges pour la concentration double de la concentration de départ.

TABLEAU 7. — $T.K^2 + LiCl$ et $T.Li^2 + KCl$
(exemple de contrôle d'une courbe décalée).

T.K ² + LiCl			T.Li ² + KCl		
C ₀	C	[α] _v ^T	C ₀	C	[α] _v ^T
50	100 500	48° 0 47,7 46,1	50	100 —	46° 4 47,3 —
150	300	49,1 48,1	150	300	46,4 47,7
500	1 000	50,9 47,9	500	1 000	45,3 47,5
1 000	2 000	52,1 46,5	1 000	2 000	43,7 46,3

On remarque sur le tableau précédent que pour une concentration double de la concentration de départ, le point correspondant au mélange $T.Li^2 + KCl$ est inférieur de 0°4 au point correspondant au mélange $T.K^2 + LiCl$ (1). Le même décalage s'obtient d'ailleurs sur les courbes de contrôle $T.Na^2 + LiCl$ et $T.Li^2 + NaCl$. En application de ce que j'ai dit page 35, la courbe $[α]f(C)$ de $T.Li^2$ doit être relevée à 0°4. A titre d'exemple, je donne dans le tableau suivant les nombres relatifs au contrôle de $T.Li^2$ corrigé par $T.Na^2$:

(1) Conformément à la remarque faite page 27, l'écart s'atténue aux fortes concentrations.

TABLEAU 8. — $T.Na^2 + LiCl$ et $T.Li^2 + NaCl$
(exemple de contrôle d'une courbe corrigée).

T.Na ² + LiCl			T.Li ² + NaCl		
C ₀	C	$[\alpha]_v^T$	C ₀	C	$[\alpha]_v^T$
50		47° 3	50		46° 8
	100	47,2		100	47,1
	200	46,8		200	47,1
	500	45,75		500	46,85
150	300	47,6	150	300	46,8
		46,8			46,8
500	1 000	47,3	500	1 000	45,6
		45,45			45,45
1 000	2 000	46,35	1 000	2 000	43,8
		40,6			40,6

§ 3. — Interprétation des résultats précédents. — a) *Tartrates à cations monovalents*. — La première partie du tableau 2 reproduit les nombres relatifs aux tartrates alcalins. Aux moyennes et fortes concentrations, on retrouve les traits caractéristiques signalés par M. Darmois : décroissance du pouvoir rotatoire spécifique quand la concentration croît pour $T.Li^2$ et $T.Na^2$; sa croissance au contraire pour $T.Am^2$, $T.K^2$, $T.Rb^2$, $T.Cs^2$. Le fait nouveau n'est observable qu'aux faibles concentrations : le pouvoir rotatoire spécifique de $T.Li^2$ et $T.Na^2$ passe par un maximum situé vers 50 mM/L. pour $T.Li^2$, vers 200 mM/L. pour $T.Na^2$.

Les pouvoirs rotatoires spécifiques, rapportés à l'ion tartrique, sont pratiquement les mêmes pour tous les tartrates pour les concentrations inférieures à quelques millimolécules par litre.

L'utilisation d'une échelle linéaire des concentrations pour la représentation graphique de ces variations est incommode, car les phénomènes les plus intéressants se trouvent comprimés vers l'axe des $[\alpha]$. Une bonne représentation des phénomènes s'obtient en portant les pouvoirs rotatoires

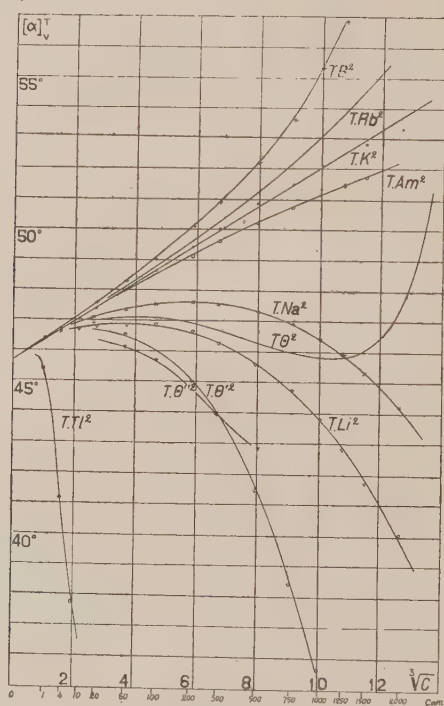


Fig. 8.

spécifiques en fonction de la *racine cubique* de la concentration, grandeur qui est inversement proportionnelle à la *distance moyenne de deux ions dans la solution*.

La *figure 8* reproduit les diagrammes obtenus.

On ne peut manquer d'être frappé par l'allure linéaire de la courbe T.K². Je donnerai de ce fait une interprétation

théorique dans la seconde partie de ce travail. Pour le moment, il nous incite, pour représenter les courbes $[\alpha] = f(C)$, à rechercher des équations dans lesquelles la variable sera $\sqrt[3]{C}$ ⁽¹⁾.

Pour la courbe T.K² cette équation sera nécessairement de la forme $[\alpha] = [\alpha]_0 + a\sqrt[3]{C}$, les valeurs numériques de $[\alpha]_0$ et de a étant respectivement 45°7 et 0,64.

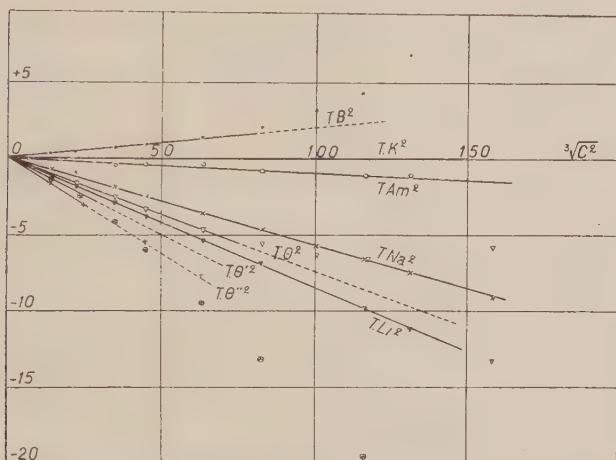


Fig. 9.

Calculons pour chaque tartrate et pour chaque concentration la différence $[\alpha]_{TX^2} - [\alpha]_{TK^2}$. Ces différences, portées sur un graphique en fonction de $\sqrt[3]{C^2}$ (fig. 9) se groupent très exactement autour de lignes droites dont les coefficients angulaires nous donnent les valeurs des coefficients B de la formule générale :

$$(10) \quad [\alpha] = [\alpha]_0 + a\sqrt[3]{C} + b\sqrt[3]{C^2},$$

(1) Pour faciliter les vérifications, j'ai fait figurer page 113 un tableau de correspondance des différentes échelles.

b est négatif pour T.Li², T.Na² et T.Am²; nul, naturellement, pour T.K²; positif pour T.Rb² et T.Cs².

Ainsi, depuis les plus faibles concentrations atteintes, jusqu'aux plus fortes concentrations, les pouvoirs rotatoires spécifiques de l'ion tartrique, mesurés pour la raie verte du mercure, dans les différents tartrates alcalins en solution dans l'eau à 20° C., s'expriment en fonction de la concentration C (en mM/L.) par les formules suivantes :

$$(11) \left\{ \begin{array}{ll} \text{T.Li}^2 & [\alpha]_v^T = 45,7 + 0,64\sqrt[3]{C} - 0,085\sqrt[3]{C^2} \\ \text{T.Na}^2 & [\alpha]_v^T = 45,7 + 0,64\sqrt[3]{C} - 0,058\sqrt[3]{C^2} \\ \text{T.Am}^2 & [\alpha]_v^T = 45,7 + 0,64\sqrt[3]{C} - 0,010\sqrt[3]{C^2} \\ \text{T.K}^2 & [\alpha]_v^T = 45,7 + 0,64\sqrt[3]{C} \\ \text{T.Rb}^2 & [\alpha]_v^T = 45,7 + 0,64\sqrt[3]{C} + 0,008\sqrt[3]{C^2} \\ \text{T.Cs}^2 & [\alpha]_v^T = 45,7 + 0,64\sqrt[3]{C} + 0,010\sqrt[3]{C^2} \end{array} \right.$$

Ces formules se vérifient à toutes les concentrations étudiées à 1/500^e près (soit un dixième de degré en valeur absolue).

Je ne leur reconnais, pour l'instant, aucune autre valeur que celle qui s'attache à une formule empirique.

La deuxième partie du *tableau 2* donne en premier lieu les pouvoirs rotatoires des tartrates des bases organiques. Pour ces corps, $[\alpha]_v^T$ tend bien vers la même valeur limite 45°7; mais les courbes $[\alpha]_{TX^2} - [\alpha]_{TK^2} = f(\sqrt[3]{C^2})$ ne définissent plus des droites dans tout le domaine des concentrations étudiées. On remarquera d'ailleurs, sur la *figure 8*, l'allure anormale de la courbe T.Θ², qui remonte considérablement après avoir atteint un minimum. Comme cependant les courbes de conductibilité relatives à ces corps ne se différencient pas de celles des tartrates alcalins, tout au moins aux faibles concentrations, j'ai cherché à représenter par des formules analogues aux formules (II), les têtes des courbes $[\alpha] = f(C)$.

Voici les formules trouvées, et leur domaine de validité :

$$(11 \text{ bis}) \left\{ \begin{array}{l} \text{T.}\Theta^{72} [\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}} = 45,7 + 0,64\sqrt[3]{\text{C}} - 0,120\sqrt[3]{\text{C}^2} \text{ (C} < 200) \\ \text{T.}\Theta^{12} [\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}} = 45,7 + 0,64\sqrt[3]{\text{C}} - 0,100\sqrt[3]{\text{C}^2} \text{ (C} < 200) \\ \text{T.}\Theta^2 [\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}} = 45,7 + 0,64\sqrt[3]{\text{C}} - 0,070\sqrt[3]{\text{C}^2} \text{ (C} < 600) \\ \text{T.B}^2 [\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}} = 45,7 + 0,64\sqrt[3]{\text{C}} + 0,021\sqrt[3]{\text{C}^2} \text{ (C} < 600) \end{array} \right.$$

Les deux dernières colonnes du *tableau 2* reproduisent mes mesures personnelles sur l'acide tartrique aux très faibles concentrations (auxquelles j'ai joint pour mémoire les mesures de Longchambon (79)) et les mesures relatives au tartrate de thallium (ion thalleux). Ce dernier corps, comme la plupart des sels de thallium, est réputé pour donner de fortes associations (37), et s'écarter par conséquent du type *électrolyte fort*. Ce caractère se traduit par une très forte variation de $[\alpha]$ rappelant celle de l'acide tartrique (1). Aux fortes concentrations, il y a même changement de signe dans la rotation. Je montrerai dans le paragraphe 4 que ces variations s'inscrivent fort bien dans un *diagramme rectiligne* de Darmois.

b) *Tartrates à cations bivalents*. — J'ai étudié les cations Gl, Mg, Ca, Sr et Ba. Les deux premiers ont un comportement anormal et mériteront une étude plus approfondie. Je donne dans le *tableau 4* le pouvoir rotatoire et la dispersion d'un tartrate de glucinium que j'ai préparé en appliquant la méthode des *variations continues* de Job (38); la formule du corps préparé : T.Gl², indique d'ailleurs qu'il s'agit d'un complexe. J'ai donné ailleurs (39) quelques indications sur les propriétés physico-chimiques de ce complexe.

(1) Selon Drucker, le comportement des sels de thallium repose en grande partie sur la réaction $2\text{Tl} \rightleftharpoons (\text{Tl}^2)$. On notera à ce sujet l'analogie des pouvoirs rotatoires et des conductibilités (V. p. 82) de T.Tl² et des tartrates alcalino-terreux.

Les tartrates des trois alcalino-terreux fournissent les nombres reproduits dans le *tableau 5*. Etant donnée l'étroitesse du domaine d'étude imposé par la très faible solubilité de ces corps dans l'eau, il est difficile de tirer des conclusions de ces nombres. Ils fournissent cependant une confirmation de l'ordre trouvé par M. Darmois par addition de $T.Na^2$ aux chlorures alcalino-terreux (40).

Comme je l'ai fait remarquer ailleurs (41) et comme on le verra p. 82, ces tartrates fournissent des courbes de conductibilité qui ne sont plus caractéristiques des électrolytes forts. Leur utilisation dans un essai théorique devra donc être très circonspecte.

c) *En résumé*, les tartrates étudiés peuvent se classer en trois catégories : la première comprend les tartrates caractérisés par une variation *relativement faible* du pouvoir rotatoire et de la dispersion rotatoire, en fonction de la concentration. La dispersion reste voisine de 1,75. Ces tartrates (alcalins et bases organiques) sont des électrolytes forts. La deuxième catégorie comprend les tartrates fournissant des électrolytes faibles, de pouvoir rotatoire très variable, et de dispersion toujours plus petite que 1,75, pouvant même changer de signe (type $T.Tl^2$, TH^2). Un équilibre chimique entre plusieurs formes peut rendre compte des phénomènes observés. La troisième catégorie comprend les tartrates fournissant aussi des électrolytes faibles, mais dont la molécule complexe est caractérisée par une dispersion élevée (> 2) (type $T.Gl^2$). Cette séparation des différents corps en catégories est évidemment artificielle. Ainsi, il semble bien qu'aux fortes concentrations $T.B^2$, $T.\theta^2$ tendent vers des états plus complexes que l'état dissocié. De même $T.Li^2$ peut, en certaines circonstances, rappeler le comportement de $T.Tl^2$ ou des alcalino-terreux. M. Darmois a signalé (*loc. cit.*) des rotations lévogyres pour $T.Li^2$ auquel on ajoute $LiCl$. J'ai moi-même signalé plus haut que de telles additions peuvent conduire à la précipitation de $T.Li^2$; il est fort

possible qu'il y ait véritablement formation de molécules non dissociées.

On voit donc qu'avant d'entreprendre un essai de liaison du pouvoir rotatoire et de la constitution de l'électrolyte, il faudra préciser un certain nombre de points en faisant appel à d'autres phénomènes dont le premier est évidemment la conductibilité.

§ 4. Application du diagramme rectiligne. — Lowry et Austin (42) ont montré, tout au moins qualitativement, qu'une formule de dispersion à deux termes :

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_2^2},$$

rendait compte de la dispersion de l'acide tartrique dans le spectre visible et dans le spectre ultra-violet. Une formule semblable rend également compte de la dispersion des tartrates, comme l'ont montré Bruhat et Legris (43) à partir des nombres expérimentaux de Descamps (44). La présence de ces deux termes peut s'interpréter soit comme caractérisant un mélange de deux formes actives différentes (45), chacune d'elle ayant une dispersion simple, soit comme caractérisant la présence dans une même forme active de deux groupes d'électrons actifs (43). Dans les deux cas, les phénomènes se présentent expérimentalement comme s'il s'agissait d'un équilibre physico-chimique entre deux formes actives, de sorte que le diagramme rectiligne de Darmois (46) doit présenter un point de concours caractéristique.

Ce diagramme a été appliqué avec succès à l'acide tartrique ; mais les faibles variations relatives du pouvoir rotatoire des tartrates alcalins n'ont pas permis de l'utiliser pour ces corps. M. Darmois a cependant montré que les mélanges $T.Li^2 + LiCl$ offraient un point de concours très net à $+ 4^{\circ}6$ (40).

J'ai voulu profiter de la précision de mes mesures pour

appliquer aux tartrates ce diagramme rectiligne. On sait qu'il s'obtient en portant sur deux axes parallèles arbitraires, A_1, A_2 , les pouvoirs rotatoires spécifiques pour deux radiations indigo et jaune par exemple, et cela pour plusieurs concentrations $C_1, C_2, \dots$ (fig. 10). Les droites joignant les points $[\alpha]_{i_1} [\alpha]_{j_1}, [\alpha]_{i_2} [\alpha]_{j_2} \dots$, doivent concourir en un même point O.

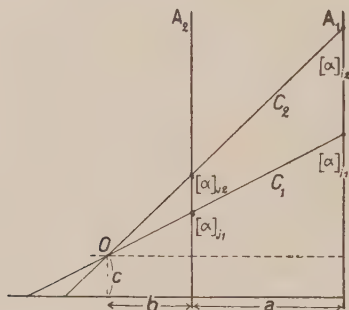


Fig. 10.

La comparaison des diagrammes relatifs à plusieurs corps conduit à des faisceaux surchargés ; aussi ai-je cherché à présenter mes résultats sous une forme un peu différente.

Soit a l'intervalle arbitraire des deux axes $[\alpha]_i$ et $[\alpha]_j$. Si le diagramme rectiligne s'applique, le point O a une position fixe par rapport aux axes ; soient b et c deux coordonnées définissant la position du point O par rapport à l'un de ces axes. Des deux relations $\rho = \frac{[\alpha]_i}{[\alpha]_j}$ et $\frac{[\alpha]_i - c}{[\alpha]_j - c} = C^{te} = \frac{a + b}{b}$,

nous tirons : $\rho = 1 + \frac{a}{b} \frac{[\alpha]_j - c}{[\alpha]_j}$; en posant $\rho = 1 + x$, il

vient : $x = \frac{a}{b} \frac{[\alpha]_j - c}{[\alpha]_j}$. Traçons la courbe $x[\alpha]_j = f([\alpha]_j)$

quand la concentration varie ; si nous obtenons une droite, c'est qu'il y a effectivement un point de concours O dans le diagramme rectiligne.

Le point où cette droite coupe l'axe des abscisses donne c . L'avantage de cette représentation réside dans le fait qu'une seule droite suffit pour représenter un corps.

Le nouveau diagramme obtenu est représenté *fig. 11*. J'y ai fait figurer les points relatifs à $T.Li^2$, qui donne une

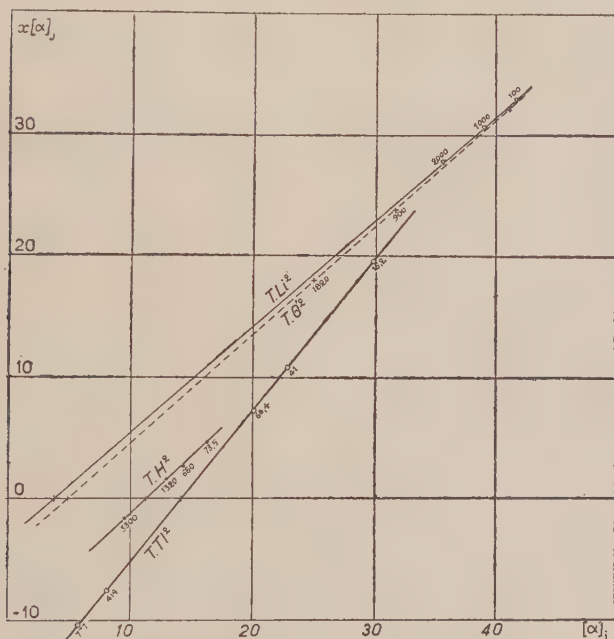


Fig. 11.

droite particulièrement caractéristique d'un mélange de deux formes actives. J'ai porté également les points relatifs à l'acide tartrique en solution aqueuse, ceux relatifs à deux tartrates ($T.Li^2$ et $T.θ^{1/2}$) caractérisés par des courbes $[α] = f(C)$ descendantes, ainsi que ceux relatifs à deux tartrates ($T.K^2$ et $T.B^2$) caractérisés par des courbes $[α] = f(C)$ ascendantes.

Les nombres ayant servi à l'établissement de ce diagramme sont reproduits dans le tableau suivant :

TABLEAU 9

T.Li ² : C mM/L.	16,2	41	66,4	414	777	T.H ² (pour mémoire) voir mesures de Descamps [44]	
$[\alpha]_j^T$	30,0	23,0	20,2	8,2	5,87		
$[\alpha]_i^T$	49,2	33,6	27,2	0,53	- 4,57		
T.Li ² C	100	1 000	2 000	T.θ ^{1/2} C	100	900	1 820
$[\alpha]_j^T$	41,8	39,0	35,6	$[\alpha]_j^T$	40,9	31,8	25,1
$[\alpha]_i^T$	74,3	69,5	63,1	$[\alpha]_i^T$	72,8	55,5	43,0
TK ² C	255	1 020	2 550	T.B ² C	50	850	1 500
$[\alpha]_j^T$	44,9	46,5	48,0	$[\alpha]_j^T$	43,2	48,2	52,7
$[\alpha]_i^T$	80,3	83,2	85,9	$[\alpha]_i^T$	76,5	86,9	96,2

L'extrapolation de la droite passant par les points de T.Li² ou de T.θ^{1/2} peut être faite avec assez de sécurité. La droite relative à T.Li² en particulier coupe l'axe des $[\alpha]_j$ au point + 4,6 identique à celui trouvé par M. Darmois dans les mélanges T.Li² + LiCl. Or, quelle est la signification physique de l'ordonnée du point O dans la *figure 10* ? c'est l'ordonnée, commune aux deux radiations $[\alpha]_i$ et $[\alpha]_j$, de la courbe de dispersion relative à une certaine concentration (Cette concentration est, par exemple, voisine de 150 mM/L pour le tartrate de thallium et $[\alpha]_i^T = [\alpha]_j^T = 14^{\circ}6$; elle n'est pas atteinte pour les tartrates à courbes descendantes; elle serait même négative pour ceux à courbes montantes). Il y a beaucoup de chances pour que l'identité de ces ordonnées

pour deux corps différents, implique l'identité de leurs courbes de dispersion. Cela revient à dire que la ou les formes actives sont les mêmes dans $T.Li^2$ seul et dans $T.Li^2 + LiCl$. Cette remarque justifie la possibilité d'étude des variations du pouvoir rotatoire d'un corps $T.A$ au delà des limites de sa solubilité, par surcharge homocationique $X.A$, comme l'a fait M. Darmois pour les tartrates alcalino-terreux.

Remarquons d'autre part, que pour une solution infiniment étendue, le pouvoir rotatoire et la dispersion rotatoire de l'ion tartrique doivent être les mêmes pour tous les tartrates. Il y a donc quelque part sur la droite $T.Li^2$ un point commun à tous les tartrates ⁽¹⁾. Le fait que des points, tels ceux de $T.\theta'^2$ sur le graphique, s'écartent systématiquement de cette droite implique donc : ou que le diagramme rectiligne ne s'applique pas, ou que le point de concours (O) est différent. Pour $T.\theta'^2$ les points s'alignent avec suffisamment de précision sur une droite, pour pouvoir affirmer que c'est la dernière hypothèse qui est exacte. La forme active est donc légèrement différente dans les tartrates de $T.\theta'^2$ et $T.Li^2$. Il doit en être de même pour les autres tartrates, ainsi d'ailleurs que le montreraient les courbes $[\alpha] = f(C)$ de la *figure 8*.

Quoi qu'il en soit, le point important à retenir est le suivant : les tartrates qui se montreront « normaux » aussi bien en conductibilité qu'en absorption moléculaire, ou effet Raman, sont aussi ceux qui fournissent des points de concours très voisins dans le diagramme de Darmois, c'est-à-dire qui possèdent des courbes de dispersion très voisines. Les états physiques ou chimiques dans lesquels se trouvent ces corps dans une solution doivent être extrêmement voisins ; les très petites variations observées ne pourront pas être mises sur le compte de réactions chimiques. J'y vois seulement des actions ioniques.

(1) Ce point se déduit de $[\alpha]_{f\infty}$ et de ρ_{∞} ; mais il est mal précisé, car aux très faibles concentrations, les mesures de dispersion étant vaines comme je l'ai montré page 20, les mesures étaient faites en lumière verte seulement.

§ 5. Effet de l'anion. — Dans les *tableaux* 6, 7 et 8, j'ai donné des nombres relatifs à des additions, aux différents tartrates ⁽¹⁾, de sels neutres inactifs. Si l'anion n'intervient pas spécifiquement dans le phénomène, le pouvoir rotatoire $[\alpha]$ obtenu pour $C = 2C_0$ doit être égal à la moyenne $[\alpha]'$ des pouvoirs rotatoires des deux tartrates, pris individuellement à la concentration $2C_0$, ainsi qu'on l'a vu page 30. Si l'on fait le calcul, on constate qu'aux faibles et aux moyennes concentrations $[\alpha]$ et $[\alpha]'$ coïncident parfaitement, mais qu'aux fortes concentrations, il y a une petite différence qui ne peut pas s'expliquer par des erreurs d'expérience. On peut donc affirmer que si, aux faibles et moyennes concentrations, les anions $1/2$ T et Cl ont exactement le même effet, aux fortes concentrations, les anions Cl s'accompagnent d'une plus forte diminution de $[\alpha]$ sur les courbes descendantes, et d'une plus forte augmentation de $[\alpha]$ sur les courbes ascendantes.

Pour tirer ce point au clair, j'ai étudié systématiquement l'effet d'un anion X, en ajoutant à un tartrate T.A un sel neutre inactif homocationique XA.

J'ai tout d'abord étudié l'effet d'une addition de tartrate *racémique* de potassium à du tartrate *actif* de potassium. Voici les nombres obtenus :

(T.K ² actif 103 mM/L	$[\alpha] = 48^{\circ}6$)
T.K ² actif 103 + T.K ² racém. 182.	$[\alpha] = 50^{\circ}05$
T.K ² actif 103 + 182 = 285	$[\alpha]' = 50^{\circ}0$
(T.K ² actif 830 mM/L	$[\alpha] = 51^{\circ}75$)
T.K ² actif + T.K ² racém. 720	$[\alpha] = 52^{\circ}9$
T.K ² actif 830 + 720 = 1550	$[\alpha]' = 52^{\circ}85$

Les différences sont de l'ordre des erreurs d'expérience; les effets sont donc identiques et *leur cause n'est pas liée à l'activité de l'ion*.

(¹) Pour utiliser ici le *tableau* 8, il convient de corriger — comme on l'a vu — les nombres portés dans la dernière colonne, de + 0^o4 pour les 6 premiers.

J'ai ensuite étudié l'effet d'additions de *chlorure de potassium* à du *tartrate de potassium*, de *chlorure de sodium* à du *tartrate de sodium* et de *chlorure de lithium* ⁽¹⁾ à du *tartrate de lithium*. Ces mesures sont reproduites dans les tableaux ci-dessous. Comme précédemment, C_0 indique la concentration de départ (en *mM/L.*) du tartrate auquel on ajoute le sel inactif; C est la concentration du tartrate qui contiendrait le même nombre de cations que le mélange étudié. Dans les exemples ci-dessous, $C = C_0 + C'/2$, C' étant la concentration (toujours en *mM/L.*) de l'halogénure alcalin ajouté.

TABLEAU 10.

T.K ² + KCl				T.Na ² + NaCl			
C ₀	C	[α] _v ^T	[α] _v ^T	C ₀	C	[α] _v ^T	[α] _v ^T
50		48° 0	48° 0	50		47° 3	47° 3
	200	49,5	49,4		189	47,55	47,6
	450	50,85	50,7		463	47,35	47,35
150		49,2	49,2	150		47° 6	47,6
	300	50,1	50,0		300	47,5	47,5
	400	50,7	50,5		500	47,4	47,3
	650	51,8	51,3		692	47,3	47,0
500		50,9	50,9	500		47,3	47,3
	1 000	52,5	52,1		1 293	45,7	45,7
	1 500	53,7	52,8		—	—	—
1 000		52,1	52,1	1 130		46,15	46,15
	2 200	54,7	53,6		2 468	41,65	(43,0)

(Les nombres entre parenthèses sont extrapolés).

(¹) Les produits ajoutés étant inactifs, une erreur de définition ne porte que sur la concentration, et ne modifie pas sensiblement les résultats. Néanmoins, j'ai apporté à la préparation de ces produits le même soin qu'à celle des tartrates. Le chlorure de lithium — qui n'est pas cristallisé — était ajouté sous forme de solution de titre exactement connu; et les additions étaient pesées par différence.

TABLEAU 10 *bis*.

T.Li ² + LiCl			
C ₀	C	$[\alpha]_V^T$	$[\alpha]_V'^T$
50		46°8	46°8
	106	46,7	46,8
	620	45,3	45,1
	963	43,9	43,8
500		45,6	45,6
	1 373	42,05	42,35

L'étude des tableaux précédents confirme la constatation faite plus haut, à savoir que le remplacement des ions T par des ions Cl *exagère légèrement le sens de variation des courbes*. Ainsi T.K² (1 000) + KCl $\frac{2\,400}{2}$ donne un point plus élevé de 1°1 que T.K² seul à la concentration $1\,000 + \frac{2\,400}{2} = 2\,200$; or T.K² fournit une courbe croissante. De même, le mélange T.Na² (1 130) + NaCl $\frac{2\,676}{2}$ donne un point plus bas de 1°3 environ que T.Na² seul, à la concentration $1\,130 + \frac{2\,676}{2} = 2\,468$; or la courbe $[\alpha]_{T(Na^2)} = f(C)$ est une courbe décroissante *dans toute cette région*. Il est intéressant de remarquer que même une très forte addition de NaCl faite à une concentration initiale de T.Na² *correspondant à une portion croissante* de la courbe conduit à un point plus élevé que celui qui correspond à T.Na² seul.

Si nous raisonnons, pour éviter cette dernière complication, sur une courbe uniformément croissante, telle que celle que fournit T.K², nous pouvons mettre en évidence une croissance rapide de l'effet spécifique de l'anion quand la concentration croît; si nous comparons en effet les pouvoirs rota-

toires spécifiques obtenus avec $T.K^2$ à la concentration $C = 2C_0$ à ceux obtenus avec $T.K^2$ à la concentration C auquel on ajoute KCl à la concentration $2C$ (de manière à avoir le même nombre de cations dans les deux cas), nous trouvons les différences suivantes :

$C = 50$	$C = 150$	$C = 500$	$C = 1\ 000$
$0^{\circ}05$	$0^{\circ}1$	$0^{\circ}4$	$1^{\circ}1$

Pour tous les mélanges étudiés, d'ailleurs, cet écart reste toujours faible vis-à-vis des écarts qu'on observe en passant d'un cation à un autre.

Je me suis demandé si la faiblesse apparente de l'effet spécifique de l'anion, ne serait pas due à une simple coïncidence des effets de $1/2\ T$ et de Cl . Pour trancher la question, je me suis naturellement adressé aux autres anions Br et I . J'ai constaté expérimentalement que leurs effets étaient tout à fait comparables à ceux de Cl ; le bromure de potassium, ajouté au tartrate de potassium conduit à des courbes pratiquement confondues avec celles que fournissent les mélanges $T.K^2 + KCl$; l'iodeure donne une courbe comprise entre $T.K^2 + KCl$ et $T.K^2$ seul. De ses dernières expériences il semble donc qu'on doive conclure à un effet spécifique extrêmement faible de l'anion. *Cependant, on remarquera que les rayons ioniques de Cl , Br et I sont extrêmement voisins* (v. p. 5 en note); j'ai ainsi été amené à étudier l'effet d'un sel neutre possédant un anion de grosseur très différente. L'ion iodate est considéré par certains auteurs comme ayant une structure du type sphérique; sa faible mobilité indique un gros rayon ionique ⁽¹⁾; l'iodate de lithium est suffisamment soluble pour conduire à un phénomène net; j'ai donc procédé à des additions de IO^3Li à $T.Li^2$. On observe cette fois

⁽¹⁾ Les récentes mesures sur les coefficients d'activité des iodates conduisent au contraire à un rayon d'activité deux fois plus petit que les chlorures. L'ion iodate n'aurait donc pas la structure sphériques (v. p. 107). Les conclusions énoncées ici subsistent de toutes façons.

des variations beaucoup plus importantes, comme le montrent les nombres ci-dessous :

TABLEAU II

C_0	C	$[\alpha]^T$	$[\alpha]_v'^T$
500		45,6	45,6
	980	45,1	43,8
	I 125	45,3	43,3
	I 440	45,6	42,0

Ainsi, pour n'être pas aussi marquée que celle du cation, l'action spécifique de l'anion n'en est pas moins importante; et c'est sans doute par une pure coïncidence des rayons ioniques de $1/2$ T et de Cl, Br, I que s'explique le voisinage des effets de ces ions. C'est d'ailleurs cette remarque qui sera à la base de mes considérations théoriques.

§ 6. Action du solvant. — J'ai montré expérimentalement que le pouvoir rotatoire limite de l'ion tartrique dans tous les tartrates était le même en solution aqueuse infiniment étendue. Il existe donc une individualité « ion tartrique » ; mais cette individualité est inséparable du milieu dans lequel elle se trouve plongée. On sait maintenant que dans le voisinage d'un ion placé dans un solvant polarisable, les doublets-molécules de ce solvant s'orientent dans le champ de l'ion. Si l'ion a une sphère de protection petite, le champ qui règne à sa surface peut être suffisant pour maintenir par attraction électrostatique (assez analogue à certaines liaisons chimiques) un certain nombre de doublets-molécules du solvant. On explique ainsi que l'ion « solvato » ait un diamètre différent de celui de l'ion cristallin, et que l'ordre des grosseurs d'ions puisse même être inversé comme on l'a vu pages 5 et 10 en notes. Il est même actuellement possible de distinguer dans le processus de solvation une fixation rigide, quasi-chimique, et une fixation fluctuante électrostatique (47).

Il est bien certain que les propriétés de l'ion doivent se ressentir de ce cortège lié à lui. Ainsi, le pouvoir rotatoire limite, voisin de 46° , que nous avons admis pour l'ion tartrique en solution aqueuse infiniment étendue, doit-il correspondre à un ion *hydraté au maximum*. Cette hydratation est-elle indépendante de la concentration et de l'ion associé ? très certainement non (48) ; mais les résultats obtenus jusqu'ici dans ce domaine sont encore loin d'être coordonnés, et on doit rester dans le domaine des hypothèses. J'ai rappelé que c'est à une désolvatation de l'ion tartrique que M. Darmon attribue la décroissance de certaines courbes $[\alpha] = f(C)$. Il est curieux de constater en effet que les courbes décroissantes correspondent précisément à des cations particulièrement avides d'eau : Na, Li, Θ' , Θ'' , etc...

J'ai pensé pouvoir contribuer à éclaircir ce point en étudiant systématiquement le pouvoir rotatoire limite pris par l'ion tartrique dans des solvants différents. L'idée directrice de cette partie de mon travail a été la recherche de l'influence du *moment polaire* de la molécule du solvant, et de la *constante diélectrique* de ce solvant.

Il ne peut s'agir évidemment de mesurer directement $[\alpha]_C = 0$; il faut extrapoler une courbe $[\alpha] = f(C)$ et cette extrapolation n'est sûre que si une assez grande partie de cette courbe est déterminée avec précision ; il est donc nécessaire de l'étudier jusqu'à des concentrations assez élevées. Une première difficulté apparaît immédiatement : aucun tartrate alcalin n'est suffisamment soluble dans les solvants autres que l'eau. Parmi les tartrates de bases organiques, les tartrates ammoniés ne peuvent jamais être complètement débarrassés d'eau ; seul le tartrate de benzylamine, obtenu sous une forme cristalline parfaitement définie, semble pouvoir se prêter à une telle étude. J'ai montré que si ce tartrate s'écartait, aux fortes concentrations, du type normal présenté par les tartrates alcalins, il ne s'en différenciait pas aux concentrations que je me propose d'étudier ici. Je n'attends donc pas de complication de ce côté là.

J'ai donc adopté comme test d'étude des solvants, l'ion tartrique associé à l'ion benzylamine ($T.B^2$).

Pour la plupart des solvants étudiés, les alcools en particulier, la solubilité du tartrate de benzylamine est encore trop faible pour conduire à des déterminations précises. J'ai été contraint d'étudier la courbe $[\alpha] = f(C)$ pour plusieurs

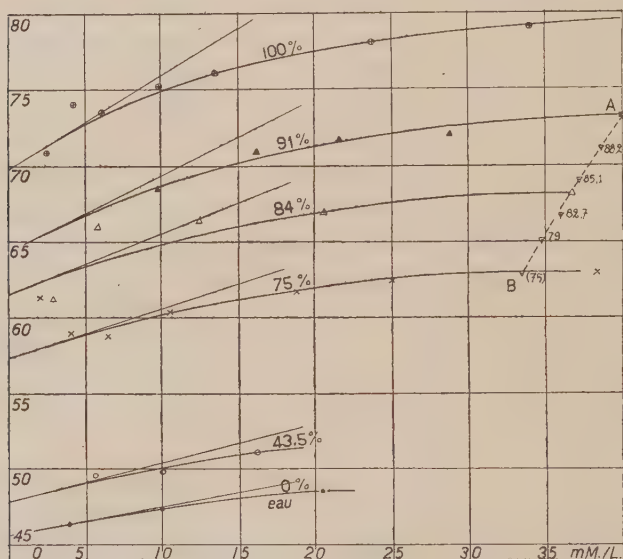


Fig. 12.

mélanges alcool-eau, et d'extrapoler la courbe correspondant à l'alcool pur. Pour obtenir un bon recoupement des diverses courbes, j'ajoutais au mélange de titre le plus élevé des quantités pesées d'eau, décrivant ainsi la courbe AB de la *figure 12* ⁽¹⁾ qui reproduit les mesures faites dans l'alcool méthylique.

(1) Le titre des mélanges (exprimé en g. du solvant pur dans 100 g. du mélange solvant-eau) était déterminé par une mesure de densité; les nombres utilisés étaient ceux des *Intern. Crit. Tables*. Lors des additions d'eau (courbe AB) les nouveaux volumes ont été calculés à partir des poids mesurés et des densités données par les tables.

Les tableaux suivants donnent quelques-uns des résultats obtenus dans différents solvants alcooliques. Dans la première colonne figure le titre du mélange alcool eau étudié. Dans les colonnes suivantes figurent les pouvoirs rotatoires spécifiques de l'ion tartrique (mesurés à 20° C. pour la raie Hg verte) pour diverses concentrations exprimées en millimolécules par litre. J'ai étudié systématiquement la variation de la dispersion $\frac{\alpha_i}{\alpha_j}$ en fonction de la concentration et du titre du mélange, mais cette étude n'ajoute rien aux conclusions que l'on peut tirer de la connaissance de la dispersion correspondant à la concentration la plus élevée dans le mélange le plus riche. C'est cette valeur que je donne dans la dernière ligne de chaque tableau.

TABLEAU 12

Alcool méthylique					
o/o	G = 5	10	20	30	40
0	46° 8	47° 1	47° 6	47° 85	48° 1
43,5	49,2	50,1	51,2	—	—
75	59,0	60,2	61,8	62,5	63,0
84	63,6	65,2	67,0	67,8	68,1
91	67,0	69,0	71,4	72,5	73,0
99,5	72,0	75,2	77,4	78,7	—
$\rho = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 1,86.$					

TABLEAU 13

Alcool éthylique				
o/o	C = 5	10	20	30
0	46° 8	47° 1	47° 6	47° 85
42	50,0	50,7	51,3	51,8
75	61,9	62,6	63,8	64,7
89	69,4	71,1	73,5	75,0
93,6	70,8	73,4	77,7	80,0
96	71,4	74,0	78,5	—
99,8	72	76	—	—
$\rho = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 1,86.$				

TABLEAU 14

Alcool n-propylique			
o/o	C = 5	10	20
0	46° 8	47° 1	47° 6
49,5	49,6	50,3	51,5
80	62,2	63,0	64,0
91	68,6	70,0	72,2
96	73,2	75,8	79,4
$\rho = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 1,88.$			

TABLEAU 15

Alcool isopropylique				
o/o	C = 5	10	20	30
0	46°8	47°1	47°6	47°85
54	—	—	51,3	—
80	58,8	61,0	63,0	63,6
90,6	63,8	71,4	74,5	—
95	74,0	76,7	79,0	—
$\rho = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 1,87.$				

TABLEAU 16

Alcool <i>n</i> -butylique			
o/o	C = 5	10	20
0	46°8	47°1	47°6
83	58,5	60,3	61,0
91,3	70,8	72,0	73,0
94	73,0	75,0	77,8
$\rho = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 1,90.$			

TABLEAU 16 bis

Alcool butylique tertiaire (triméthylcarbinol)		
o/o	C = 4,5	C = 10,5
94,8	74°	80°

Le graphique reproduit *fig. 13* montre, pour plusieurs concentrations, la variation de $[\alpha]_v^T$ en fonction du titre d'un mélange. alcool méthylique-eau (courbes *a*). Les courbes

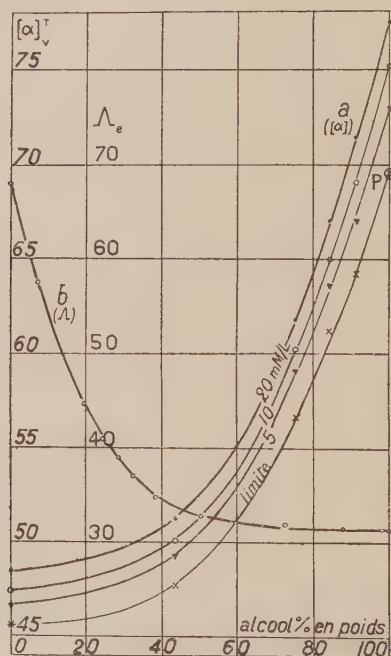


Fig. 13.

obtenues avec les autres alcools ont exactement même allure ⁽¹⁾. Sur ces courbes on constate que le pouvoir rotatoire varie très peu (de 2° à 4°) dans les mélanges de titre inférieur à 50 o/o ; entre 50 et 100 o/o la variation dépasse 30°.

⁽¹⁾ Pour les titres élevés et les très faibles concentrations, les courbes relatives à l'alcool éthylique présentent un crochet qui conduirait à un point situé un degré et demi plus bas que celui que fournit l'extrapolation.

Je reviendrai sur ces faits quand j'aurai montré ce que devient la conductibilité de $T.B^2$ dans ces mêmes mélanges (courbe *b*).

Dans un premier paragraphe je m'occuperai exclusivement de la signification du pouvoir rotatoire limite $[\alpha]_0$; dans un second paragraphe j'étudierai la signification de la pente des courbes $[\alpha] = f(C)$.

§ 7. Pouvoir rotatoire limite de l'ion T dans les solvants autres que l'eau. — Le pouvoir rotatoire $[\alpha]_V^T$ de l'ion tartrique supposé seul en solution dans le solvant pur correspond au point P du graphique et se trouve ainsi obtenu par une double extrapolation. On conçoit que dans ces conditions il soit assez mal déterminé; l'erreur atteint certainement le degré, sinon quelques degrés.

Voici les valeurs trouvées par extrapolation sur les différents graphiques analogues aux *fig. 12* et *13*.

T— dans :

alcool méthylique	$[\alpha]_0^T = 69^{\circ}5$
alcool éthylique	» $= 69^{\circ}$
alcool <i>n</i> .-propylique	» $= 73^{\circ}$
alcool <i>n</i> .-butylique	» $= 74^{\circ}$
alcool iso-propylique	» $= 74^{\circ}$

Etant données les limites de l'erreur possible, il serait audacieux de tirer des conclusions de l'ordre dans lequel se présentent ces nombres; par contre, leur ordre de grandeur, extrêmement différent de celui auquel correspond l'ion tartrique en solution aqueuse, met bien en évidence le rôle des molécules du solvant. A quoi est lié cet effet? Il faut rejeter l'idée d'une action chimique du solvant sur l'ion tartrique ou sur la molécule de tartrate de benzylamine. J'ai rencontré ce cas pour quelques solvants et j'ai pu facilement dépister la cause des phénomènes constatés alors. E. Darmois et moi-

même avons indiqué comment se comportait le tartrate de benzylamine en milieu acétique (49). J'ai constaté la formation de bases de Schiff dans les solvants aldéhydiques. J'ai dû, pour des raisons analogues, éliminer également après expérience les nitriles, les amides, le crésol ⁽¹⁾, etc., dans lesquels le tartrate est assez soluble et qui auraient pu fournir des enseignements intéressants à cause de la variété de leurs caractéristiques : moment et constante diélectrique.

La solution étant infiniment étendue, on peut considérer que $[\alpha]_0$ représente bien le pouvoir rotatoire limite de l'ion tartrique entouré d'un cortège de molécule solvatantes. Il est peu probable que la constante diélectrique du milieu solvant joue à ce moment un rôle quelconque : $[\alpha]_0$ est en effet sensiblement le même pour tous les alcools alors que leurs constantes diélectriques varient du simple au double. (Nous verrons par contre apparaître cette influence quand, la concentration augmentant, les interactions ioniques deviendront sensibles).

Le moment dipolaire semble avoir une action plus caractérisée ; les moments dipolaires de tous les alcools sont extrêmement voisins ; la plupart des auteurs [50] leur assignent des valeurs comprises entre $1,64$ et $1,66 \cdot 10^{-18}$. La différence avec le moment dipolaire de l'eau, $1,80 \cdot 10^{-18}$, ne semble cependant pas suffisante pour conclure sans ambiguïté.

Dans le but de préciser ce dernier point, je me suis adressé à un solvant de moment polaire très faible : le *dioxane* dont le moment est égal à $0,45 \cdot 10^{-18}$. Le tartrate de benzylamine est assez soluble dans les mélanges dioxane-eau de titres assez élevés ; j'ai donc réalisé plusieurs mélanges dont je

(1) Les pouvoirs rotatoires obtenus dans le métacrésol sont très élevés et peu variables avec la concentration.

métacrésol pur	C =	1,1	4,2	22	63	(mM/L.)
	$[\alpha]$ =	132	146	143	132	
	ρ =	—	1,88	1,95	1,96	

déterminais le titre exact en mesurant l'indice de réfraction $[\alpha]_D$ (les densités, extrêmement voisines pour le dioxane et l'eau, ne sont d'aucun secours ici). Ce solvant dissout également quelques tartrates alcalins ; il est intéressant à ce point de vue, car il permet de montrer que les phénomènes observés avec le tartrate de benzylamine, ne sont pas spéciaux à ce tartrate.

Le tableau suivant donne les valeurs expérimentales de $[\alpha]_D^T$ en fonction de la concentration, pour plusieurs titres du mélange. La valeur limite $[\alpha]_0$, correspondant à $C = 0$, est extrapolée graphiquement sur les courbes.

TABLEAU 17

Dioxane		
50 o/o	T.B ² C = 50 mM/L.	$[\alpha]_D^T = 48,4$
	200	53,2
	375	57
	655	60,3
81,5 o/o	T.B ² (0)	$[\alpha]_0^T = (46)$
	2,3	$[\alpha]_D^T = 46,1$
	6,4	50,6
	27,5	57,8
50 o/o	T.K ² (0)	$[\alpha]_0^T = (46)$
	13,8	$[\alpha]_D^T = 47,2$
	30,2	47,8
	67,7	48,9
	116,7	50,2
50 o/o	T.Li ² 166	$[\alpha]_D^T = 35,4$
	376	34

Un fait intéressant est à constater : même dans un mélange riche en dioxane, le pouvoir rotatoire limite $[\alpha]_0$

pris par l'ion tartrique dans le mélange, *est le même que dans l'eau pure*. Ceci peut s'expliquer par le fait que, le moment dipolaire du dioxane étant très faible vis-à-vis de celui de l'eau, c'est l'eau seule pratiquement qui solvate l'ion. Il n'est malheureusement pas possible de voir ce qui se passerait dans le dioxane privé d'eau.

L'introduction d'un solvant de moment dipolaire supérieur à celui de l'eau dans une solution aqueuse de tartrate, devrait donc amener une rapide variation de $[\alpha]_0$, variation accompagnant le remplacement des molécules d'hydratation par les molécules du solvant. Le tartrate de benzylamine est un peu soluble dans les mélanges *eau-acétone*. Dans les conditions expérimentales, il semble bien que l'acétone soit sans action chimique sur l'ion benzylamine, les conclusions auxquelles j'arrive sont donc valables. Voici les résultats expérimentaux :

TABLEAU 18

Acétone : $\mu \approx 2,8.10^{-18}$					
	C mM/L.	$[\alpha]^T$		C mM/L.	$[\alpha]^T$
75 o/o	(0)	(46°)	85 o/o	(0)	(45°)
	4,7	50		4,0	49,8
	9,9	52		11	53,7
	13,4	52,9		20,2	56,5
	21,6	54,2		26,4	58,2
90 o/o			92 o/o	34,2	59,3
	(0)	(31)		(0)	(22)
	3,9	39		5,3	31,8
	8	46,6		15,1	44
	13	51,7			
	21,4	57	$\rho = 1,81$ pour 85 o/o et $C = 34,2$		
	29,1	60			

Le pouvoir rotatoire limite ne commence à varier d'une manière appréciable que pour les titres supérieurs à 85 o/o,

ce qui n'est plus en accord avec un remplacement immédiat des molécules de moment moindre par des molécules de moment plus élevé. Il est vrai qu'ici le rapport des moments acétone-eau ($2,8/1,8=1,5$) est beaucoup plus petit que le rapport des moments eau-dioxane ($1,8/0,45=4$).

En résumé, on peut conclure : 1° à une action certaine de la nature des molécules formant le milieu solvant sur le pouvoir rotatoire d'un ion supposé seul dans ce milieu. Cette action ne peut s'expliquer autrement que par une fixation de ces molécules sur l'ion (*solvatation des ions*); 2° à un rôle probable, mais non certain, du moment dipolaire des molécules solvatantes, un moment élevé abaissant $[\alpha]_0$. Toute autre conclusion paraîtrait pour le moment prématurée.

§ 8. Effet de concentration dans les solvants autres que l'eau. — Une autre conclusion beaucoup plus nette se dégage des tableaux précédents : quand la concentration augmente, le pouvoir rotatoire croît beaucoup plus vite dans les solvants étudiés, que dans l'eau; or tous les solvants étudiés ont des constantes diélectriques beaucoup plus faibles que celles de l'eau. Je donne ci-dessous un tableau extrait des *International Critical Tables*; j'y joins la constante du dioxane déterminée au laboratoire par la méthode de Beauvilain (52).

eau	$D=80,0$
alcool méthyl. . . .	33,5
alcool éthyl	25,7
alcool <i>n</i> .propyl . . .	≈ 21
alcool iso-prop . . .	≈ 26
alcool <i>n</i> butyl . . .	18
acétone	21,4
dioxane	2,3

On ne peut songer à comparer quantitativement entre elles les pentes $d[\alpha]/dC$ des courbes relatives à tous ces sol-

vants; en effet les pouvoirs rotatoires limites sont différents et nous ne connaissons rien des relations qui doivent exister entre le pouvoir rotatoire limite et ses variations. Par contre les alcools fournissent des pouvoirs rotatoires limites voisins; une comparaison est donc légitime. Les tangentes à l'origine des courbes $[\alpha] = f(C)$ relatives aux différents alcools purs, se classent précisément dans l'ordre des constantes diélectriques décroissantes. De même l'eau et les mélanges dioxane-eau fournissent un pouvoir rotatoire limite identique, mais la pente de la courbe $[\alpha] = f(C)$ est beaucoup plus élevée dans les mélanges riches en dioxane que dans l'eau pure.

Ces faits sont importants. *Ils indiquent que la variation de pouvoir rotatoire avec la concentration est due à des actions s'exerçant au travers du solvant.* Aux concentrations auxquelles nous avons borné cette étude, ces actions sont probablement uniquement d'origine électrique; elles sont d'autant plus faibles que la constante diélectrique du solvant est plus élevée.

La concordance entre les lois-limites théoriques et les phénomènes expérimentaux étant d'autant meilleure que les actions interioniques sont plus faibles, cette remarque justifie *a posteriori* l'importance que j'ai accordée au solvant eau, et le développement des calculs dans ce cas seulement.

DEUXIÈME PARTIE

MESURES ANNEXES

CHAPITRE PREMIER

Conductibilité.

§ 1. Appareils et technique des mesures. — On a pu remarquer, dans les *tableaux 2 à 5*, que certains tartrates donnaient des dispersions et des pouvoirs rotatoires anormaux. C'est le cas pour le tartrate de thallium parmi les tartrates à cations monovalents, pour le tartrate de glucinium parmi les tartrates bivalents. Il est bien évident qu'il faut rejeter les corps qui ne répondent pas à la condition « électrolyte fort ». Aussi le premier contrôle auquel il faut soumettre les corps en expérience est la mesure de leur conductibilité. J'ai surtout cherché à obtenir une grande précision aux très grandes dilutions afin de pouvoir comparer les courbes expérimentales aux droites d'Onsagger (V. p. 90).

a) *Pont de mesures.* — Toutes les mesures de conductibilité ont été effectuées sur un pont de Wagner (53) réalisé au laboratoire par Grand (54) en tenant compte des perfectionnements indiqués par Jones et Josephs (55) (*fig. 14*). Au pont classique de Kohlrausch : r_1 , r_2 , R, *Cell.*, est adjoint le circuit r'_1 , r'_2 , qui constitue avec r_1 et r_2 un *pont de terre*. Des condensateurs C et C' peuvent être placés en dérivation, grâce aux commutateurs I et I', sur l'une ou l'autre des branches R ou *Cell.* d'une part, r'_1 ou r'_2 d'autre part. Il est ainsi

toujours possible d'équilibrer les capacitances dans le pont de mesures d'une part, dans le pont de terre d'autre part. Pour supprimer les effets variables des capacités parasites, tous les circuits mobiles sont blindés et le blindage est mis à la terre.

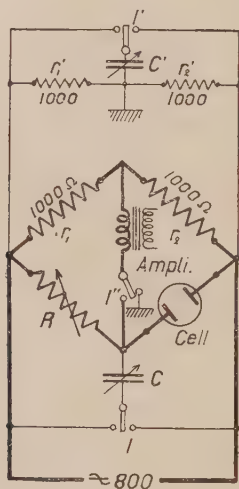


Fig. 14.

La source est constituée par un oscillateur à lampe triode fournissant un courant quasi-sinusoïdal à 800 per./sec. Le courant observable dans la diagonale d'équilibrage est amplifié par lampe et écouté au casque. Un inverseur I'' permet de brancher l'amplificateur sur le pont de mesures ou sur le pont de terre. Le réglage des deux ponts se fait par approximations successives et le minimum obtenu en fin de réglage est pratiquement nul. Dans les conditions optima de sensibilité — ici : $r_1 = r_2 = R = Cell. = 1\,000^{\omega}$ — la précision obtenue est de $1/4\,000^{\circ}$. Elle reste en tous cas supérieure à $1/1\,000^{\circ}$ pour R compris entre 100 et 10 000 ohms. Un fil résistant muni d'une prise mobile permet d'apprécier le $1/20^{\circ}$ d'ohm.

b) *Cellules électrolytiques*. — Le large domaine de concentration dans lequel je me proposais de faire des mesures, et pour lequel les conductibilités spécifiques, pouvaient passer de $\alpha = 10^{-6}$ à $\alpha = 10^{-2}$, exigeait donc l'emploi de cellules à constantes convenablement échelonnées pour que les résistances mesurées fussent comprises dans les limites de bonne sensibilité.

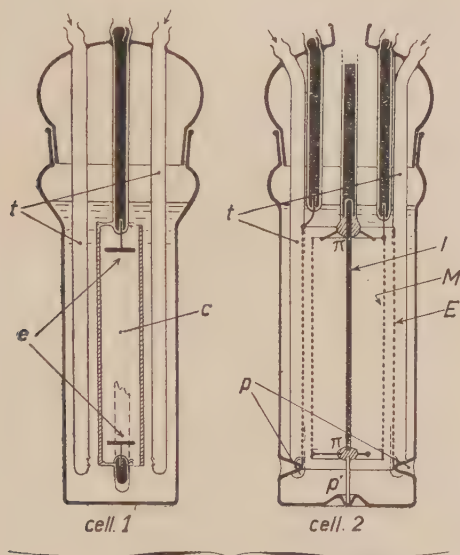


Fig. 15.

J'ai utilisé deux types de cellules figurées ci-contre (fig. 15.) La cellule I est destinée aux solutions de fortes concentrations (de l'ordre de $N/10$). Le cylindre actif délimité par les deux disques de platine platiné *e* formant électrodes, est entouré concentriquement par une chemise de pyrex *c* dont le diamètre intérieur est supérieur de 5 mm. au diamètre des électrodes. Cette chemise a un double rôle : elle protège les électrodes contre les chocs durant les manipulations et elle supprime l'inconvénient de l'adhérence des

bulles d'air d'agitation sur les électrodes, d'où résultent habituellement de capricieuses variations de « constante de cellule ». Cet air d'agitation est amené au fond de la cellule par deux tubes t disposés à l'extérieur de la chemise. Lorsque les bulles s'échappent, il s'établit de lents courants liquides dans l'intérieur de la chemise, courants qui assurent une grande homogénéité du milieu.

J'ai étudié l'influence de la chemise et de l'agitation sur la constante de cellule. Il est naturellement nécessaire que l'électrolyte recouvre largement le haut du cylindre de pyrex car des lignes de courant, assez nombreuses, se referment par l'extérieur de la chemise, comme le montre le tableau suivant où figurent les résistances mesurées pour 3 concentrations différentes, en fonction de la hauteur h du niveau de l'électrolyte au-dessus de la chemise (h est exprimé en *millimètres*; il est affecté du signe — quand le niveau est au-dessous du bord de la chemise. La distance qui sépare le bord de la chemise de l'électrode supérieure est — 12 mm.).

TABLEAU 19

h	T. Na ² 25 mM/L.	T. Na ² 200 mM/L.	T Na ² 800. mM/L.
— 10	780	137,5	—
— 1	775	136,5	55,3
+ 1	527	87,2	33,0
+ 5	457,8	80,15	32,5
+ 15	457,7	80,15	32,5

On voit qu'il suffit de recouvrir le haut de la chemise de 5 mm. de liquide pour supprimer les erreurs pouvant provenir de ce chef. On voit aussi que 4/10^e des lignes de courant se referment par un chemin qui passe dans la zone perturbée par les bulles. J'ai cependant constaté, en faisant des mesures avec et sans agitation par bulles, que la différence ne dépassait pas la précision réalisable.

La *cellule II* est en réalité une cellule à triple constante. Elle comprend : une électrode centrale I constituée par une tige cylindrique de platine ; une électrode intermédiaire M formée par un cylindre de toile de platine à bords renforcés ; une électrode externe E, de construction analogue à M, et entourant cette dernière. L'ensemble est fixé, à sa partie supérieure, au bouchon du récipient, par des soudures convenables (toute la partie verre est en pyrex). Le centrage des différentes électrodes est assuré de la manière suivante : l'électrode médiane est mécaniquement liée, par l'intermédiaire de perles de pyrex π , à l'électrode interne et cette dernière est centrée grâce à une cuvette p' repoussée dans le fond du vase. L'électrode externe est de même centrée grâce à 3 pointes p repoussées dans les parois du vase. Le calcul montre d'ailleurs que la capacité des condensateurs cylindriques ainsi réalisés n'est pas affectée par les petites différences de centrage qui peuvent cependant se produire au cours des manipulations. Les tubes t servent à amener l'air assurant l'agitation ; l'électrode externe joue le rôle de la chemise de protection de la *cellule I*.

c) *Dispositif d'agitation et de décarbonatation*. — Dans cette dernière cellule, où les conductibilités spécifiques mesurées ne sont plus infiniment grandes par rapport à celle de l'eau, l'air d'agitation joue un autre rôle extrêmement important. Il assure l'entraînement des gaz dissous dans la solution, et particulièrement du gaz carbonique. L'air de barbotage doit naturellement être aussi pur que possible. L'air (provenant d'une canalisation d'air comprimé) est admis grâce à un robinet différentiel r, r' (*fig. 16*) dans un dépoussiéreur D au coton de verre ; il traverse successivement ⁽¹⁾ des flacons laveurs de Maquenne contenant des solutions : oxydante O (permanganate en milieu sulfurique), acide A (SO^4H^2) et basique B (NaOH). Les fines gouttelettes

(1) S est un flacon de sûreté monté de manière à éviter un reflux dans le dépoussiéreur.

qui pourraient être entraînées sont arrêtées par un tube en U rempli de coton de verre (U) ; un humidificateur servant en même temps de compte-bulles (C) précède un serpentin R plongé dans un thermostat, et contenant de l'eau. Dans ce serpentin l'air se sature d'eau à la température même de la cellule plongée dans le même thermostat, ce qui supprime des causes de variation de concentration.

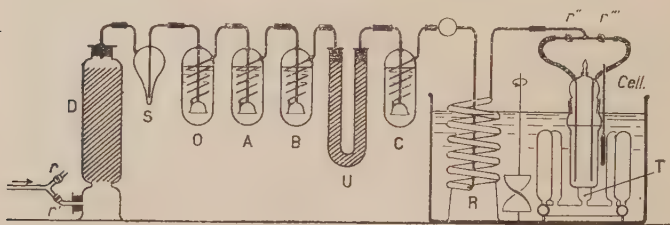


Fig. 16.

d) *Conduite des mesures.* — Contrairement à l'habitude, et pour permettre une comparaison avec les mesures de nature différente qui ont toutes été effectuées à $20^{\circ}\text{C}.$, toutes mes mesures de conductibilité ont été faites à cette température. La constance des températures était assurée à $1/40^{\circ}$ de degré près. L'erreur relative qui peut résulter de ce fait sur la détermination des conductibilités est inférieure à $1/2000^{\circ}$.

Une importante source d'erreur provient de l'adsorption de la substance dissoute par le noir de platine des électrodes⁽¹⁾. Pour diminuer cette cause d'erreur les électrodes séjournaient pendant au moins une heure dans des portions successivement rejetées de la solution en expérience.

Pour la préparation des solutions j'ai rejeté absolument la méthode des dilutions successives qui multiplie les erreurs volumétriques. J'ai opéré par pesée directe tant que la balance m'assurait une précision relative de

(¹) Voir HABAN et EBERT [56] et l'étude plus complète de de BROUCKÈRE [57].

1/2000^e, et par dilution de prises *pesées* sur une solution mère, pour les concentrations inférieures à 2 mM/L.

Tous les produits utilisés répondaient aux définitions que j'indique d'autre part (p. 25). Je donnerai plus loin quelques indications sur l'eau employée.

Chaque cellule ou combinaison d'électrodes était étalonnée pour 3 concentrations de K.Cl. Voici les valeurs moyennes trouvées, exactes probablement à 1/5000^e près.

$$\begin{array}{ll}
 \text{Cell. I} & K_1 = 1\,727\,000. \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \\
 \text{Cell. II} \left\{ \begin{array}{ll} \text{M} - \text{E} & K_2 = 7\,317. \cdot 10^{-6} \\ \text{M} - \text{I} & K'_2 = 59\,290. \cdot 10^{-6} \\ \text{E} - \text{I} & K''_2 = 62\,970. \cdot 10^{-6} \end{array} \right.
 \end{array}$$

Les concentrations comprises entre 500 mM/L. et 10 mM/L. ont été étudiées dans la cellule I. Les corrections d'eau étaient complètement négligeables. Pour les faibles concentrations — de 10 mM/L. à 1 mM/L. — j'ai utilisé concomitamment les combinaisons M — I et E — I de la cellule II. La présence de la grille intermédiaire M dans la combinaison E — I ne trouble nullement les mesures. Outre l'avantage de permettre l'établissement d'une moyenne, l'emploi de l'une ou l'autre de ces combinaisons supprime l'inconvénient des mesures à bout de course des curseurs, mesures pour lesquelles l'encadrement de la valeur optima est toujours douteux.

Pour les concentrations très faibles (< 1 mM/L.) j'utilisais la combinaison E — M. Les concentrations de transition étaient mesurées avec les 3 combinaisons, ce qui fournissait un sûr recoupement des mesures.

L'eau servant à la préparation des solutions a été obtenue suivant la méthode de Guntz (58) comportant une filtration de la vapeur surchauffée. La préparation de cette eau a été étudiée au laboratoire par Lafourcade (59); elle fournit, après décarbonatation complète, une conductivité de $0,2. 10^{-6} \omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. L'eau ayant servi pour mes mesures,

stockée dans de grands ballons de pyrex ou dans des récipients d'aluminium, possédait une conductibilité initiale de $1,6 \cdot 10^{-6}$, conductibilité qui s'abaissait à $0,6 \cdot 10^{-6}$ après 60 minutes de barbotage de l'air réglé au compte-bulles à la vitesse de 2 bulles par seconde.

Pour effectuer une détermination de conductivité, je mesurais, pour différents temps t — compris entre 0 et 60 minutes — la résistance R_t offerte par la cellule. Je calculais ensuite la conductibilité spécifique x en lui faisant subir la correction d'eau ⁽¹⁾ correspondant au temps t : $x = \frac{K}{R_t} - x_t^\circ$.

La bonne concordance des x obtenus est un critérium de bonne mesure. La conductibilité équivalente était calculée à partir du x moyen pour n mesures :

$$\Lambda_e = \frac{10^6}{\gamma_e} \frac{1}{n} \sum \left(\frac{K}{R_t} - x_t^\circ \right)$$

(γ_e étant la concentration exprimée en milliéquivalents-g. par litre).

A titre d'exemple je reproduis ci-dessous la marche d'une opération, pour laquelle la correction d'eau atteint pourtant le dixième de la valeur totale. Elle se rapporte à TK^2 à $0,04$ mM/L.

TABLEAU 20

Temps	$0 < t < 2$ min.		$t = 20$ min.		$t = 45$ min.	
	M-I	E-I	M-I	E-I	M-I	E-I
R. mesurée.	5 250	5 580	5 570	5 900	5 720	6 060
$x \cdot 10^6 = K \cdot 10^6 / R$	11,29	11,29	10,66	10,68	10,37	10,39
Moy. des 2 cellules	11,29		10,67		10,38	
Correction d'eau	1,60		1,00		0,70	
$x \cdot 10^6$ corrigée	9,69		9,67		9,68	

(¹) D'après Kohlrausch (60) et Arrhénius (61) cette correction est légitime dans le cas des sels.

La valeur moyenne $9,68$ est certainement connue à $1/1000^\circ$ près.

La valeur de Λ_e est donc : $\Lambda_{e(0,04)}^{20^\circ} = 121,0$.

§ 2. Résultats expérimentaux. — Le tableau ci-dessous reproduit les conductibilités équivalentes Λ_e mesurées pour un certain nombre de tartrates. Outre les concentrations C

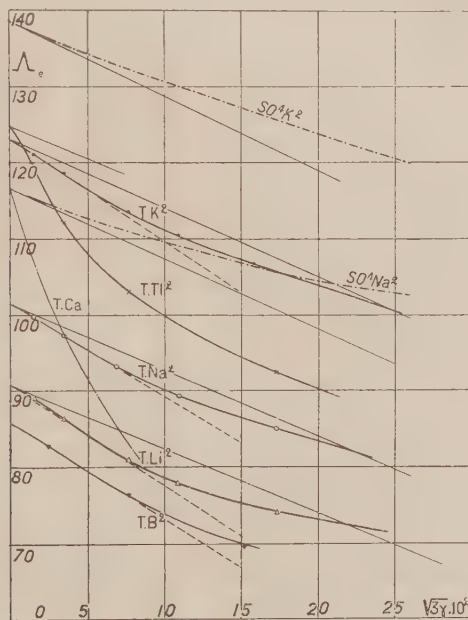


Fig. 17.

exprimées en *millimolécules-g./lit.* (et non en équivalents, pour permettre une comparaison directe avec les résultats polarimétriques) j'ai fait figurer la grandeur $\sqrt{3\gamma}$ qui s'introduit dans la théorie des faibles concentrations (γ est ici la concentration en *équivalent-g./lit.* γ est donc égal à $2C \cdot 10^{-3}$).

Les valeurs extrapolées $\Lambda_{e\infty}$ sont obtenues graphiquement en admettant qu'aux très faibles concentrations la variation de Λ_e est linéaire en fonction de $\sqrt{3\gamma}$ (fig. 17). En retranchant

TABLEAU 21

T.Na ² (solvant : eau, 20°C.)			T.K ² (solvant : eau, 20°C.)		
C mM/L.	$\sqrt{3\gamma}$	Λ_e	C mM/L.	$\sqrt{3\gamma}$	Λ_e
800	—	33,20	800	—	52,60
400	—	44,25	200	—	72,80
200	—	53,80	50	$54,8 \cdot 10^{-2}$	86,7
100	$77,5 \cdot 10^{-2}$	61,50	5	17,3	105,6
25	38,7	75,45	2	10,95	110,4
10	24,5	80,4	1	7,72	113,6
5	17,3	85,0	0,2	3,46	118,6
2	10,95	89,3	0,04	1,55	121,0
0,8	6,92	93,1	0	0	123,0
0,2	3,46	97,2			
0,04	1,55	99,6			
0	0	101,5			

T.Li ² (solvant : eau, 20°C.)		
C mM/L.	$\sqrt{3\gamma}$	Λ_e
5	$17,3 \cdot 10^{-2}$	73,9
2	10,95	77,8
1	7,72	80,9
0,2	3,46	86,3
0	0	90,9

T.Tl ² (solvant : eau, 20°C.)		
C mM/L.	$\sqrt{3\gamma}$	Λ_e
200	—	49,0
100	$77,5 \cdot 10^{-2}$	59,0
25	38,7	76,0
10	24,5	86,0
5	17,3	92,5
1	7,72	103
0,2	3,46	112
0	0	125

T.Ca (solvant : eau, 20°C.)		
C mM/L.	$\sqrt{4\gamma}$	Λ_e
0,8	$8,0 \cdot 10^{-2}$	82
0,4	5,65	89
0,04	1,79	106
0	0	116,5

T.Am ² (solvant : eau, 20°C.)		
C mM/L.	$\sqrt{3\gamma}$	Λ_e
4	$15,5 \cdot 10^{-2}$	106,0
0,4	4,89	116,1
0,04	1,55	120,3
0	0	122,4

T.B ² (solvant : eau, 20°C.)		
C mM/L.	$\sqrt{3\gamma}$	Λ_e
10	$24,4 \cdot 10^{-2}$	65,4
1	7,72	76,3
0,1	2,44	82,5
0	0	85,7

de ces conductibilités limites les conductibilités ioniques des cations, nous obtenons la conductibilité équivalente ionique de l'ion tartrique :

TABLEAU 22

Tartrate de :	Li	Na	Am	K	Tl	1/2 Ca
$\Lambda_{e\infty}$ (à 20°C)	90,9	101,5	122,4	123,0	125	116,5
l_2 du cation (à 20°C.).	35,2	45,6	66,8	67,4	68,8	53,5
l_1 de 1/2 T (à 20°C.).	55,7	55,9	55,6	55,6	56,2	63,0

Pour les 4 cations alcalins, la concordance, est très bonne. La valeur moyenne, 55,7, est certainement exacte à 1/500^e près. Elle est assez différente de la vapeur obtenue par Paul (62) qui trouvait 56,1 à 18°, à partir de T.Na², et 55,1 à 18° à partir de T.K². La valeur moyenne, 55,6 à 18°, conduirait à $l_1 = 57,8$ à 20°C.

Les résultats obtenus appellent plusieurs remarques. Le tartrate de benzylamine fournit une courbe de conductibilité ayant exactement la même pente que celle des tartrates alcalins voisins ; cela légitime l'identification du comportement de ce tartrate à celui des autres tartrates alcalins, identification que nous avons supposée dans tout ce qui précède. Il en est d'ailleurs de même des 3 tartrates ammoniés T. Θ^2 , T. Θ'^2 , T. Θ''^2 , dont je n'ai pas reproduit ici les nombres car ils ont été obtenus avec une cellule et une méthode n'offrant pas les mêmes garanties que celles qui sont décrites ici (1). Le

(1) Les conductibilités équivalentes limites de ces 3 tartrates sont respectivement : 99, 86,5 et 77,5 ; ce qui donne pour conductibilité ionique des cations : $\Theta = 43,3$; $\Theta' = 30,8$; $\Theta'' = 21,8$.

tartrate de thallium, par contre, se différencie nettement des autres tartrates à cations monovalents ce qui vient à l'appui de ce que j'ai dit page 49.

On remarquera également que la mobilité de $1/2$ T déduite de la conductibilité limite du sel de thallium et du sel alcalino-terreux, est nettement trop élevée. Cette apparente anomalie trouvera plus loin son explication théorique (p. 111).

§ 3. Conductibilité dans les solvants autres que l'eau. — En relation avec les mesures de pouvoir rotatoire du tartrate de benzylamine dans différents solvants organiques, j'ai eu à déterminer la conductibilité de ce tartrate dans ces solvants purs ou dans leurs mélanges avec l'eau.

Je n'ai pas cherché à obtenir les courbes de conductibilité complètes pour chaque titre, ce qui m'aurait contraint, sans grand profit nouveau, à un très long travail. Voici donc comment j'ai opéré. J'ai déterminé la courbe de conductibilité AB (*fig. 18*) du tartrate de benzylamine dans le solvant pur, entre des limites assez étroites de concentrations situées au voisinage de 5 mM/L. (cette concentration étant la plus faible pour laquelle j'ai effectué des mesures polarimétriques avec ces solvants). La courbe de conductibilité CD du tartrate de benzylamine dans l'eau pure a été déterminée d'autre part. A la solution aqueuse, j'ai ajouté peu à peu des quantités croissantes du solvant pur, décrivant ainsi la courbe CE; de même, à la solution dans le solvant pur, j'ai ajouté peu à peu des quantités croissantes d'eau, décrivant ainsi la courbe AE. Les courbes de conductibilité pour les différents titres sont alors obtenues par interpolation des pentes; et leur intersection avec l'axe passant par 5 mM/L. permet de tracer pour cette concentration la courbe *b* de la *fig. 13*, en fonction du titre du mélange. La *figure 18* reproduite ici est relative à T.B² dans les mélanges eau-alcool méthylique. Le tableau suivant donne la conductibilité équivalente de T.B² à la con-

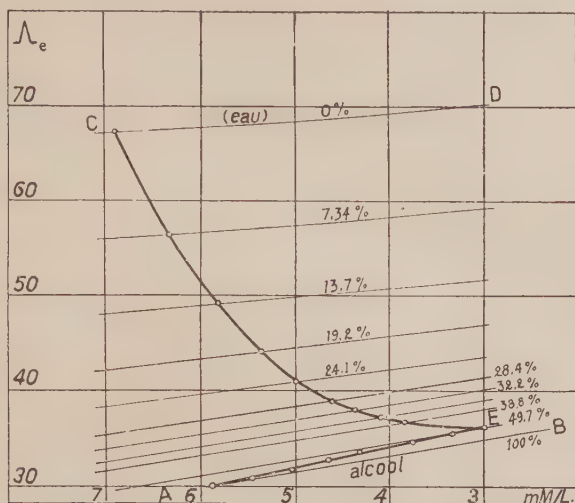


Fig. 18.

centration 5 mM/L. (0,01 équivalent-litre) en fonction du titre du mélange alcool-méthylque-eau (colonne M) et alcool éthylique-eau (colonne E).

TABLEAU 23

o/o	M	E	o/o	M	E
0	68	68	60	32,4	20,6
10	54	49	70	32,2	18,0
20	43,6	36,4	80	32,0	14,5
30	38	28	90	31,8	11,2
40	34,5	25	100	31,6	8,0
50	33	23	—	—	—

Les courbes tracées à partir de ces nombres montrent que la plus forte variation de conductibilité s'obtient entre 0 o/o

et 50 o/o. Dans les mélanges alcool méthylique-eau le phénomène est particulièrement net (*fig. 13, b*).

Or, la diminution de conductibilité peut dépendre : 1° du degré de dissociation vraie, lié à la constante diélectrique du milieu ; 2° de la grosseur de l'ion, liée à la nature des molécules solvatantes ⁽¹⁾ ; 3° de la viscosité du milieu solvant. On sait que les mélanges alcool-eau possèdent une viscosité qui passe par un maximum très accusé, pour un titre voisin de 40 o/o. η , voisin de 10 millipoises pour l'eau pure, de 6 pour l'alcool méthylique et de 12 pour l'alcool éthylique, atteint 18 pour le mélange alcool méthylique-eau à 37 o/o, 29 pour le mélange alcool éthylique-eau à 43 o/o.

Si l'on trace les courbes $\Delta \times \eta$ pour ces mélanges, Δ étant la conductibilité figurant dans le *tableau 23*, on trouve que la quasi-totalité de la variation de ce produit a lieu pour les titres compris entre 50 o/o et 100 o/o. Donc, toute la grosse variation de conductibilité observée entre 0 o/o et 50 o/o est explicable par l'augmentation de viscosité du milieu. C'est au-dessus seulement que doivent intervenir les deux autres causes, *et nous avons vu que c'est à ce moment seulement qu'apparaît la variation du pouvoir rotatoire limite de l'ion T*.

Voici donc comment je crois pouvoir expliquer le phénomène : dans les mélanges contenant moins de 40 o/o d'alcool, les molécules d'alcool forment avec les molécules d'eau des édifices correspondant à une sorte de composé $C_nH^{2n+1}OH, 3H_2O$, expliquant l'augmentation de viscosité ; l'ion T est solvaté uniquement par l'eau en excès, et son pouvoir rotatoire limite est pratiquement constant. Pour les mélanges de titre supérieur à 40 o/o, ce sont les molécules

⁽¹⁾ HARTLEY et RAIKES (17) ont déterminé ces grosseurs dans l'eau et l'alcool méthylique. J'ai reproduit page 5 les valeurs des rayons trouvés dans l'eau. Voici ceux qui correspondent à l'alcool :

Li : 3,78 Å Na : 3,27 Å K : 2,76 Å

d'alcool qui sont en excès ; les molécules d'eau solvatant l'ion tartrique sont peu à peu déplacées et remplacées par les molécules d'alcool. C'est à ce remplacement que correspond la grosse variation du pouvoir rotatoire limite que l'on constate alors.

En dehors de la variation du pouvoir rotatoire limite, qui ne fait intervenir que l'ion isolé, j'ai énoncé page 72 des conclusions sur les interactions ioniques qui ne demeurent valables que si le tartrate de benzylamine est, dans les solvants autres que l'eau, dans le même état ionisé que dans l'eau. De très nombreux auteurs ont, ces dernières années, étudié la conductibilité des solutions non aqueuses (V. entre autres Walden (63), Müller (64)) ; très souvent, particulièrement dans les alcools, la loi linéaire en fonction de $\sqrt{\gamma}$ s'applique aux solutions très diluées, ce qui indique que rien de particulier ne se produit dans ces solvants.

De l'ensemble des résultats obtenus, il semble se dégager que dans deux solvants de constantes diélectriques D et D' les états sont semblables pour deux concentrations γ' et γ , telles que $\gamma'/\gamma = (D'/D)^3$. Ainsi le sens que j'ai attaché à la pente des courbes $[\alpha] = f(C)$ près de l'origine, conserve certainement toute sa valeur, car cette pente est déterminée à partir des points expérimentaux relatifs à des concentrations inférieures à 5 mM/L.

CHAPITRE II

Absorption dans l'ultra-violet

§ 1. Généralités. — On connaît les mesures effectuées par Descamps (44) sur le pouvoir rotatoire de l'acide *d.* tartrique et des *d.* tartrates dans l'ultra-violet : le pouvoir rotatoire change de signe pour une longueur d'onde comprise, pour l'acide tartrique, entre 3500 Å et 4000 Å suivant la concentration, et pour les tartrates de potassium et de sodium pour une longueur d'onde voisine de 2575 Å peu variable avec la concentration. Les rotations lévogyres mesurées peuvent devenir très grandes.

On sait également que dans un corps actif à dispersion simple, ce changement de signe se produit pour une longueur d'onde correspondant à un maximum de la courbe d'absorption. Or, l'absence de bande d'absorption et de dichroïsme circulaire, dans cette région (65) conduit à admettre que le phénomène observé (courbe en trait plein, *fig. 19*) est le résultat de la superposition d'un pouvoir rotatoire gauche considérable (courbe A en tirets) correspondant à une bande d'absorption dans l'ultra-violet lointain λ_1 (courbe A en pointillé) et d'un pouvoir rotatoire droit plus faible (courbe B en tirets) correspondant à une bande d'absorption dans le proche ultra-violet λ_2 (courbe B en pointillé). C'est ce que représente la formule de dispersion à deux termes : $[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$, avec A et B de signes contraires.

On a vu plus haut que les courbes représentant la variation

de la dispersion $\rho = \frac{\alpha_i}{\alpha_j}$ en fonction de la concentration ou en fonction du cation associé, se présentaient sous la forme d'un faisceau rappelant, à quelques inversions près, celui que fournissait le pouvoir rotatoire dans les mêmes conditions, *et que vers les très faibles concentrations cette dispersion semblait diminuer beaucoup*. Dans l'hypothèse précédente, à cette diminution de dispersion doit correspon-

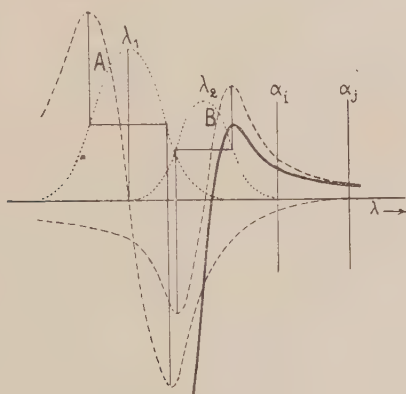


Fig. 19.

dre une contribution plus grande de la courbe A (en tirets) au phénomène total, fait en accord d'ailleurs avec la forte diminution des pouvoirs rotatoires de tous les tartrates au-dessous de 50 mM/L. Tout se passe comme s'il y avait rapprochement des deux bandes d'absorption λ_1 et λ_2 , soit que λ_1 se rapproche du visible, soit que λ_2 s'éloigne au contraire vers le lointain ultra-violet. Il en serait évidemment de même si on admettait que λ_1 et λ_2 sont fixes, mais que les coefficients A et B de la formule de dispersion sont variables, ce qui revient à dire que les maxima des courbes A et B sont variables. Pour quelqu'un observant seulement le début du spectre d'absorption l'effet est dans tous les cas le même.

On conçoit que l'étude de la variation de l'absorption U. V., en fonction de la concentration et du cation associé à l'ion absorbant, soit d'un gros intérêt, non seulement pour les renseignements qu'elle peut nous donner sur ce qui se passe dans l'ion tartrique, quand les conditions du milieu dans lequel il se trouve plongé diffèrent, mais encore pour les corrélations qu'elle doit permettre d'établir entre les effets de concentration et de cation.

Diverses recherches ont été effectuées sur l'absorption des tartrates dans l'ultra-violet, mais il m'a paru intéressant de reprendre cette étude sur les produits soigneusement purifiés que j'ai obtenus, et en me plaçant au point de vue particulier qui m'intéresse ici.

§ 2. *Méthode de mesures.* — J'ai profité, pour effectuer mes mesures d'absorption dans l'ultra-violet, de la mise au point technique que M. Tréhin a réalisée au laboratoire pour ses mesures sur les spectres d'absorption de l'acide chlorhydrique et des chlorures (66). Je renverrai donc à sa thèse pour tout ce qui a trait au dispositif expérimental et au mode opératoire. Je signalerai seulement les quelques petites modifications de détail que j'ai apportées à sa technique pour mieux l'adapter aux mesures que je me proposais de réaliser.

J'ai monté sur le même banc d'optique de 4 m. qui m'a servi pour mes mesures de pouvoir rotatoire, le tube polarimétrique de 1 m. 75 de longueur dont les glaces terminales ont été remplacées par des galets en quartz. A la suite de ce tube j'ai monté une cuve de quartz de 6 cm. Le faisceau lumineux traversait successivement le tube et la cuve ; lorsque la cuve contenait une solution concentrée, le tube était rempli d'eau pure ; la cuve contenait au contraire de l'eau pure, lorsque le tube était rempli d'une solution étendue ; de cette façon, les conditions expérimentales restaient très voisines pour les faibles et les fortes concentrations, tant au :

point de vue définition géométrique des faisceaux, qu'au point de vue durée d'exposition optimum.

La source lumineuse donnant un spectre continu (tube à hydrogène de Chalonge et Lambrey) j'ai préféré *superposer* des raies-repères à chacun des spectres d'absorption, plutôt qu'encadrer les spectres d'absorption par des spectres repères séparés. Le dépouillement des enregistrements microphotométriques s'en trouve grandement facilité. Les raies-repères

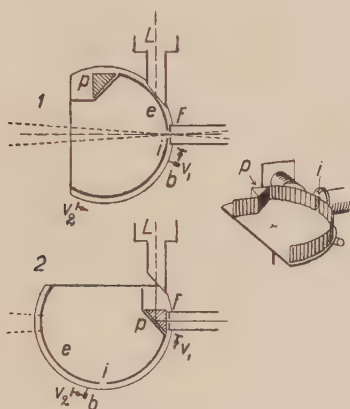


Fig. 20.

utilisées étaient celles d'un arc au mercure très peu poussé, et par conséquent dépourvu de fond continu. Un petit appareil très simple me permettait de démasquer la fente du spectographe vis-à-vis de la lampe à hydrogène ou vis-à-vis du brûleur à mercure. Il était constitué par une petite plate-forme P (représentée en perspective sur la *figure 20*) portant un écran circulaire *e* échancré en *i* et terminé par un prisme à réflexion totale en quartz *p*. La plate-forme tournant autour de son centre O pouvait occuper trois positions : 1° l'échancrure *i* démasquait la source S, alors que l'écran masquait la lampe à mercure L ; 2° le prisme renvoyait sur la fente du

spectrographe l'image de la lampe à mercure L, alors que l'écran masquait la source S ; 3° entre ces deux positions extrêmes, limitées par les butées b et v_1, v_2 , l'écran masquait à la fois les deux sources lumineuses, et obturait la fente du spectrographe.

J'ai utilisé les plaques « Process Ilford » dont le fond a l'avantage de rester parfaitement transparent. Elles étaient sensibilisées suivant la méthode de Duclaux et Jeantet (67). Le dépouillement des clichés a été effectué au microphotomètre enregistreur de Chalonge et Lambert (68) et les microphotogrammes étudiés suivant la méthode décrite par Tréhin (*loc. cit.*). Je rappelle ici les définitions des grandeurs qui figurent dans les tableaux de nombres, et, très succinctement, la manière dont elles s'obtiennent.

Si, pour une longueur d'onde donnée, I_0 est l'intensité d'une radiation au moment où elle va traverser un *réducteur d'intensité*, I son intensité ainsi réduite, la *densité optique* du réducteur, D , est donnée par la relation :

$$D = -\log_{10} \frac{I}{I_0}$$

Si le réducteur d'intensité est une substance absorbante homogène, traversée sous une épaisseur l cm., il est commode de définir une grandeur caractérisant la réduction d'intensité produite par l'unité d'épaisseur ; on écrit alors :

$$K.l = -\log_{10} \frac{I}{I_0},$$

K est le *coefficient d'extinction* de cette substance⁽¹⁾. Quand, enfin, cette substance est une solution de concentration don-

(1) La théorie conduit à la grandeur μ définie par :

$$\mu l = -\log_e \frac{I}{I_0},$$

grandeur qui est appelée *coefficient d'absorption*.

née, il est intéressant de mettre en évidence sa capacité de réduction par unité de concentration; on écrit alors :

$$\varepsilon cl = -\log_{10} \frac{I}{I_0},$$

ε est le *coefficient d'extinction moléculaire*, c étant la concentration en molécules par litre.

Expérimentalement, on cherche à obtenir sur une même plaque photographique les spectres d'une source continue, vue au travers d'un solvant pur, auquel on superpose des réducteurs non sélectifs (grilles) de densités D connues, puis vue au travers de la substance à étudier. Le microphotomètre fournit, en dernière analyse, pour chaque longueur d'onde, une déviation y proportionnelle à I/I_0 . On obtient donc un réseau de droites en portant sur un graphique, pour plusieurs longueurs d'onde, $\log. y$ en fonction des densités des réducteurs étalons. A ce réseau on superpose la courbe $\log. y = f(\lambda)$ relative à la solution étudiée, et on déduit des points d'intersection de cette courbe avec les droites d'étalonnage, les valeurs de la densité D de la solution étudiée pour chaque λ . A partir de D on obtient facilement K et ε par les relations :

$$D = K.l = \varepsilon cl.$$

§ **Résultats expérimentaux et interprétations.** — C'est le coefficient d'extinction moléculaire ε que je donne dans les différents tableaux de cette partie. Toutes les mesures ont été effectuées à 20°C.

J'ai tout d'abord cherché comment variait le coefficient d'extinction moléculaire aux faibles concentrations. Ce sont les résultats obtenus pour les 3 tartrates de lithium, sodium et potassium qui figurent dans le *tableau 24*.

TABLEAU 24

$\lambda \text{ \AA} :$	2 400	2 425	2 450	2 475	2 500	2 550	2 600	2 700
$\text{T.Li}^2 \left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ mM/L.} \\ 15 \\ 35 \end{array} \right.$	1,25 1,12 1,05	0,83 0,60 —	0,61 0,47 0,40	0,47 0,37 0,33	0,40 0,30 0,26	0,35 0,27 0,23	0,31 0,22 0,19	0,27 0,18 0,17
$\text{T.Na}^2 \left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ mM/L.} \\ 15 \\ 35 \\ 100 \end{array} \right.$	— 1,1 0,95 0,92	1,1 0,67 0,60 0,45	0,85 0,45 0,42 0,25	0,61 0,40 0,36 0,17	0,52 0,36 0,30 0,16	0,47 0,33 0,25 0,15	0,42 0,29 0,19 0,13	0,39 0,25 0,17 0,10
$\text{T.K}^2 \left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ mM/L.} \\ 15 \\ 35 \\ 100 \end{array} \right.$	1,2 1,0 — 0,87	0,95 0,48 0,33 —	0,70 0,37 0,24 0,16	0,54 0,34 0,22 —	0,46 0,31 0,21 0,15	0,39 0,29 0,20 —	0,35 0,27 0,19 0,13	0,31 0,24 0,17 —

On voit que dans les trois cas, et pour chaque longueur d'onde, ε décroît quand la concentration augmente; c'est le résultat auquel était arrivé Tréhin pour les chlorures. Cela signifie donc que l'une ou l'autre des deux bandes d'absorption s'éloigne vers l'ultra-violet lointain (ou, ce qui revient au même, reste fixe mais diminue d'intensité). Ce ne peut être la bande λ_2 : elle entraînerait une diminution du pouvoir rotatoire et de la dispersion, alors qu'on observe expérimentalement, à ces concentrations, et pour tous les tartrates, une augmentation de l'un et de l'autre. *Il est donc vraisemblable que l'augmentation de concentration entraîne le déplacement de la bande d'absorption la plus importante, λ_1 , vers l'ultra-violet lointain, et que ce déplacement, qui se retrouve dans d'autres électrolytes forts représente la variation normale subie par l'absorption caractéristique d'un ion quand le potentiel ionique dans lequel il se trouve plongé, augmente* ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Notons en passant que l'augmentation de ε quand la concentration décroît non seulement est en opposition avec la loi de Beer, mais élimine l'hypothèse d'un équilibre entre une forme

Le tableau de nombres précédent s'arrête à $\lambda = 2\,400\text{ \AA}$, l'absorption augmente en effet considérablement au-dessous et on peut considérer que le front de la bande d'absorption est situé entre $2\,375$ et $2\,400\text{ \AA}$. Cette position semble varier assez peu d'un cation à un autre, tout au moins à ces concentrations.

La variation de ε en fonction de la concentration se fait sentir pour toutes les longueurs d'onde, ce qui permet de penser que la bande d'absorption se déplace en bloc. On remarquera cependant qu'une augmentation de ε constatée au voisinage du front de la bande d'absorption n'implique pas nécessairement une augmentation du maximum d'absorption ou un rapprochement de cette bande; une augmentation du *coefficient d'amortissement* de la formule de Ketteler-Helmholtz produirait le même effet. On sent bien là toute l'incertitude qui s'attache aux mesures portant seulement sur le front d'absorption, et quel intérêt il y aurait à pouvoir étudier complètement la zone d'absorption.

L'observation des courbes $\varepsilon = f(\lambda)$ au voisinage de la bande d'absorption ne permet donc pas de décider dans quel sens se fait sentir l'influence du cation; il est nécessaire d'observer dans son ensemble la courbe d'absorption. J'ai reproduit sur la *figure 21* la variation du coefficient d'extinction $K = c.\varepsilon$ entre $\lambda = 3\,300\text{ \AA}$ et $\lambda = 2\,400\text{ \AA}$. J'ai choisi pour cette représentation graphique K au lieu de ε de manière à séparer nettement les courbes relatives aux différentes concentrations. On voit que pour la concentration 35 millimolécules/litre, et pour les grandes λ , l'ordre des courbes est Li, Na, K; (T.Li² étant le plus transparent). Je retrouve ainsi

ionisée T⁻ et une forme neutre TX². Cette dernière forme, qui semble s'accompagner toujours d'une augmentation de l'absorption dans l'U. V. lointain comme le montrent les exemples T.H² et T.Tl² ci-après, devrait disparaître aux très faibles concentrations, et ε devrait diminuer.

l'ordre trouvé par Tréhin pour les chlorures qu'il a étudiés de plusieurs mol./lit. à 0,5 mol./lit. C'est sans doute l'ordre normal aux concentrations élevées. Par contre, pour les concentrations 15 et 5 mM/L, la courbe T.K² passe entre T.Na² et T.Li². De nouvelles recherches poursuivies aux très faibles concentrations et sous très grande épaisseur pourront seules lever le doute qui subsiste donc quant à l'influence du cation dans les solutions où seules s'exercent les actions interioniques.

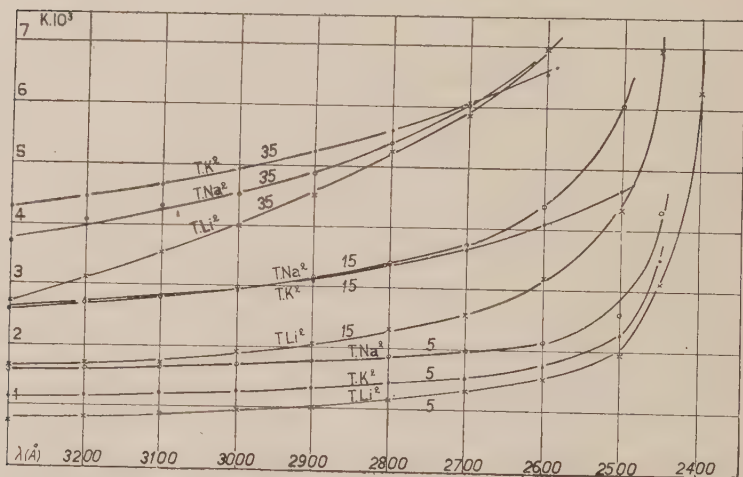


Fig. 21.

On a vu que les courbes « pouvoir rotatoire-concentration » présentaient des écarts de même ordre de grandeur lorsque l'on passe d'un cation à un autre ou lorsque l'on passe d'une très faible à une très forte concentration. J'ai fait sur les tartrates de potassium et de sodium, des mesures d'absorption aux concentrations 1 000 et 2 000 mM/L. Les coefficients d'extinction moléculaires sont de 20 à 30 fois plus faibles que pour la concentration 5 mM/L., mais sont du même ordre de grandeur pour les deux tartrates. *La grosse variation de pouvoir rotatoire que l'on constate quand on passe,*

aux très fortes concentrations, de $T.K^2$ à $T.Na^2$ n'est donc pas due à la même cause que la variation de pouvoir rotatoire que l'on constate pour $T.K^2$ quand on passe de 2 000 à 5 mM/L.

Je dois signaler que j'ai cru constater, pour les faibles longueurs d'onde et les fortes concentrations, une nouvelle augmentation de ϵ , qui pourrait fort bien être due à la formation d'associations ou de molécules neutres.

Par l'exemple précédent, on vient de voir l'une des précieuses indications secondaires que peuvent fournir les mesures d'absorption faites parallèlement avec les mesures de pouvoir rotatoire. Un autre exemple est fourni par le tableau suivant qui se rapporte à deux corps ne présentant pas le même état ionique que les tartrates étudiés plus haut. Il donne l'absorption de l'acide tartrique et celle du tartrate de thallium. On voit que ces corps se différencient nettement des tartrates alcalins, en premier lieu par la position du front d'absorption. Les nombres donnés représentent le coefficient d'extinction moléculaire ϵ .

TABLEAU 25

	2 475	2 500	2 550	2 600	2 700	2 800
T.H ² C = 5 mM/L.	1,50	0,76	0,31	0,24	0,18	0,16
15	—	0,90	0,27	0,15	0,12	0,11
35	—	0,92	0,19	0,11	0,07	0,06
400	—	—	0,17	0,06	—	—
	2 650	2 700	2 750	2 800	2 850	2 900
T.Tl ² C = 30 mM/L.	4,27	1,78	0,96	0,79	0,56	0,44
125	—	2,2	0,82	0,39	0,27	0,22
500	—	—	—	—	0,54	0,47

On retrouve dans le *tableau 25*, au-dessus de $\lambda = 2 550$ la décroissance de ϵ quand la concentration croît, que j'ai

signalée pour les tartrates et qu'avaient déjà signalée Lucas et Schwob (69) pour l'acide tartrique. On retrouve également le fait déjà signalé par Bruhat et Legris (43) puis par Tréhin (66), à savoir, que l'acide est plus transparent que les sels dans le proche ultra-violet, et moins transparent dans l'ultra-violet lointain.

Ce dernier fait implique, à égalité du maximum d'absorption, une bande plus proche du visible pour l'acide que pour le sel, mais ayant un coefficient d'amortissement plus faible; la « syntonie » serait plus aiguë pour l'acide que pour le sel. Je montrerai, en parlant des spectres Raman des acides et sels tartriques, qu'il existe une possibilité d'interprétation de cette observation.

Je me propose de reprendre cette étude d'une manière plus complète, et de discuter ailleurs les formules de dispersion rotatoire qu'il est possible d'établir à partir de ces nouvelles données. Je signalerai cependant dès maintenant qu'à mon sens, aucune des deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 qui figurent dans les formules de dispersion n'a de raison de rester inchangée dans le passage de l'acide au sel, comme l'ont supposé différents auteurs. Je reviendrai d'ailleurs sur ce point en parlant maintenant des spectres Raman.

CHAPITRE III

Effet Raman.

§ 1. Généralités. — L'effet Raman a déjà été utilisé par divers auteurs pour étudier l'influence de la concentration ou l'influence d'un ion sur les fréquences caractéristiques d'un ion donné. Grassmann (70) et Gerlach (71) ont étudié les nitrates, Embirikos (72) les sulfates, et de nombreux autres auteurs se sont servis de ce nouveau moyen d'étude pour déceler la dissociation électrolytique (V. en particulier Woodward (73)).

L'effet de concentration ou de cation se traduit par un déplacement de quelques raies sensibles s'il s'agit d'une action continue (déformation ionique), ou par des variations d'intensité s'il s'agit d'un équilibre entre plusieurs formes (dissociation). Pour rendre plus facile l'interprétation des spectres, il faut choisir un ion présentant un spectre Raman simple, comme NO^3 , SO^4 , ... Le spectre du radical tartrique est beaucoup trop compliqué pour qu'il constitue un moyen commode d'étude à ce point de vue. Aussi me suis-je adressé à l'effet Raman tout d'abord dans le but de déceler une différence de structure entre les tartrates donnant un pouvoir rotatoire décroissant aux fortes concentrations, lorsque cette concentration augmente (T.Li^2 , T.Na^2) et les tartrates donnant au contraire une croissance continue (T.K^2 , ...). Les premiers sont souvent considérés comme formés de plusieurs formes en équilibre, et le fait que T.Li^2 entre bien dans un diagramme rectiligne de Darmon peut être considéré comme venant à l'appui de cette hypothèse. Nous avons également vu plus haut que l'effet de cation sur le

pouvoir rotatoire n'était pas dû à la même cause que l'effet de concentration. L'effet Raman semblait particulièrement indiqué pour éclaircir ce point.

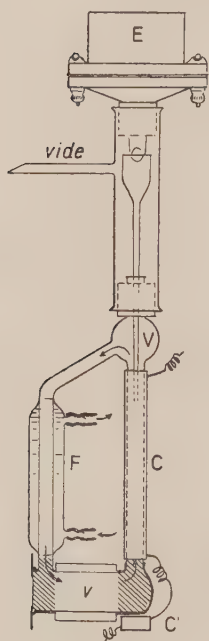


Fig. 22.

Un appareil très dispersif ayant été aimablement mis à ma disposition par M. le Professeur Daure, à la Faculté des Sciences de Bordeaux, j'ai donc entrepris cette étude et j'ai donné, dès 1934, quelques-uns des résultats obtenus (74). C'est au laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale, où M. le Professeur Dupont m'a réservé le meilleur accueil, que j'ai terminé ce travail.

L'interprétation des clichés que fournissent les tartrates en solution aqueuse, est délicate car les raies sont toujours peu marquées, et noyées dans un fond continu intense malgré toutes les précautions classiques (ultra-filtration des solutions, isolement de la raie d'excitation, etc.). Ces ennuis proviennent en premier lieu, évidemment, du fait qu'on opère sur des *solutions de sels organiques* qui, même à

saturation, sont *peu concentrées* pour l'effet Raman ($\sim 2N.$); mais je crois que la cause principale du fond continu provient ici d'une légère *photodécomposition* de ces produits. J'ai en effet amélioré les clichés en utilisant le tube à circulation par thermo-siphon que représente la *figure 22*. Si v est le volume illuminé de la solution, V son volume total, le rapport du temps d'exposition réelle au temps nécessaire pour la production d'un cliché est v/V et la photo-décomposition s'en trouve diminuée d'autant.

J'ai fait, de la plupart des clichés obtenus, des contre-types contrastés. Un artifice m'a permis de rendre particulièrement visibles les centres des raies ; au lieu de chercher à obtenir un éclaircissement uniforme de la fente d'entrée du spectrographe Raman, j'ai provoqué une accumulation de la lumière vers le milieu de la hauteur de la fente. Les contre-types obtenus après une cascade de contrastes présentent alors une plage très noire noyant tout le spectre et correspondant au fond continu, mais de laquelle émergent de part et d'autre les pointes très nettes des raies, transformées par cet artifice en fuseau. Ce procédé n'est applicable qu'aux raies intenses, car les raies d'intensité inférieure au seuil de contraste s'éteignent complètement. Outre l'avantage de permettre un repérage commode au microscope, les contre-types contrastés, analysés au microphotomètre enregistreur de la même manière que les originaux, permettent d'éliminer les incertitudes qui pèsent sur certaines raies du fait du grain de la plaque.

§ 2. Résultats expérimentaux. — Le tableau ci-dessous reproduit en unités Raman, les fréquences caractéristiques $500 \Delta\nu < 2\,000 \text{ cm}^{-1}$, pour 6 tartrates alcalins, pour le tartare de thallium, pour l'acide tartrique et enfin pour un ester tartrique. Sauf pour ce dernier, qui a été étudié pur, ce sont les solutions aqueuses de ces corps, à 25-30° C., et à la concentration de 2 000 mM/L. environ, qui ont été utilisées.

Ces résultats ont été groupés sur la figure 23, qui reproduit la physionomie des enregistrements microphotométriques. J'ai indiqué les domaines qui peuvent être attribués aux fréquences de vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$, aux fréquences de déformations $\delta(\text{CH})$ et aux vibrations de chaîne $\nu(\text{C}-\text{C})$.

Ce qui frappe en premier lieu sur cette figure, c'est la quasi-identité de tous les spectres des tartrates alcalins. On a vu que pour expliquer la partie descendante des

TABLEAU 26

T. CS ² sol.	512 f	600 m	712 m	805 F	854 f	890 F	990 m	1 057 m	1 124 m	1 240 m	1 389 F	1 420 m	1 650 m
T. Rb ² »	510 f	600 m	710 m	805 F	847 f	890 F	990 m	1 057 m	1 120 m	1 225 f	1 365 F	1 403 F	1 630 m
T. K ² »	512 f	600 m	710 m	805 F	850 f	890 F	990 F	1 060 m	1 123 m	1 230 f	1 374 F	1 420 F	1 615 F
T. Am ² »	516 f	600 m	705 m	805 F	847 f	890 F	990 F	1 067 m	1 120 m	1 200 f	1 389 F	1 424 F	1 610 F
T. Na ² »	518 f	600 m	690 f	805 F	842 f	888 F	990 F	1 067 m	1 120 m	1 214 f	1 366 F	1 416 F	1 610 F
T. Li ² »	515 f	600 m	690 f	805 F	845 f	893 F	990 F	1 070 m	1 115 m	1 220 f	1 365 F	1 410 F	1 610 F
T. Tl ² »	517 f	—	—	800 F	845 m	886 m	992 F	1 064 m	1 115 m	1 225 f	1 365 m	1 402 F	1 610 F
T. H ² »	523 m	588 m	677 f	750 F	831 m	892 F	986 m	1 093 f	1 132 m	1 266 m	1 387 f	1 442 f	1 732 F
T. (C ₂ H ₅) ² par	496 f	601 m	709 f	830 f	866 F	890 f	985 f	1 099 m	1 115 m	1 290 m	1 400 f	1 455 F	1 718 F

courbes $[\alpha] = f(C)$ relatives à certains tartrates, il semblait nécessaire de faire appel à une cause de variation différente de celle qui produit la croissance de toutes les autres courbes. Cet effet n'était observable qu'avec certains cations (Na, Li, ...), aux fortes concentrations. La comparaison des spectres Raman de T.Li² et de T.Cs² par exemple montre

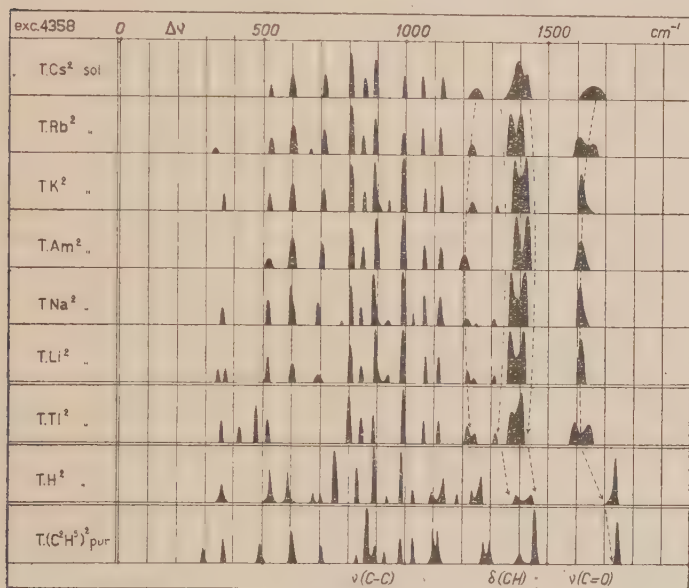


Fig. 23.

que cette cause de variation ne doit pas être recherchée dans un équilibre entre deux formes chimiques différentes, telles que la forme ionisée et la forme moléculaire. Je montrerai en effet plus loin que la dissociation entraîne un changement caractéristique dans la position de certaines raies. Il faut cependant remarquer que cette identité de spectres n'exclut pas la possibilité de *liaisons d'hydratation* ou de *liaisons d'associations* (au sens de Bjerrum); dans les conditions expérimentales présentes, ces liaisons ne peuvent pas

donner lieu à des raies Raman discernables. Le spectre du tartrate de thallium illustre bien cette remarque. Ce tartrate est fortement associé, comme le montre l'étude de sa conductibilité ; il donne un pouvoir rotatoire et une dispersion très différents de ceux des autres tartrates alcalins et bien représentés par un diagramme de Darmois ; *et cependant son spectre Raman ne se différencie pas de ceux des autres tartrates*, sauf peut-être pour les fréquences inférieures à 600 cm^{-1} , qui correspondent d'ailleurs à des fréquences moléculaires.

On observe également sur la *figure 23* le fort déplacement subi par la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ quand on passe des sels à l'acide ou à l'ester. Comme les raies $\nu(\text{C}=\text{O})$ semblent disparaître complètement dans les solutions salines dérivées des acides acétique, propionique, etc. (75), j'ai été amené à étudier systématiquement cette vibration. J'ai comparé les spectres des acides acétique et glycolique, propionique et lactique, succinique et tartrique ; ceux de leurs esters et ceux de leurs sels. J'ai publié récemment les résultats auxquels cette étude m'a conduit (76) ; je ne retiendrai ici que les principales conclusions. Si aucun *groupe polaire* voisin n'introduit une dissymétrie entre les oxygènes du groupement carboxylique d'un acide organique, les deux oxygènes jouent exactement le même rôle et ce groupement a la forme de Werner-Hantzsch⁽¹⁾. Par contre, si un groupe polaire tel que $-\text{OH}$ (comme c'est ici le cas) introduit une dissymétrie, la double liaison apparaît sur l'un des oxygènes et

(1) Cette forme peut être représentée par $-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{H}$; l'angle

des valences CO étant beaucoup plus petit que 120° , les fréquences de vibrations sont de l'ordre de grandeur de celles qui correspondent à la double liaison $\text{C}=\text{O}$; en fait, on trouve pour les acides gras : $\Delta\nu \approx 1650$. L'ionisation a pour effet de permettre l'ouverture de l'angle de valence, et les vibrations $\text{C}-\text{O}$ se perdent parmi les vibrations de chaîne. Une telle ouverture est empêchée par le voisinage d'un groupe polaire tel que OH .

donne lieu à la fréquence caractéristique de la double liaison aldéhydique ou cétonique ≈ 1720 . L'ionisation qui, dans le premier cas, amenait l'ouverture de l'angle de valence de $\alpha < 90^\circ$ à $\alpha \approx 120^\circ$, et entraînait la perte de la raie 1650 parmi les vibrations de chaîne, ne peut pas entraîner une telle disparition dans le second cas, et on observe la fréquence 1610 caractéristique d'une forme de Hantzsch dégénérée. Ce qui nous intéresse ici, c'est que *le fort déplacement de la raie $\nu(\text{C}=\text{O})$ de ≈ 1720 en ≈ 1610 peut être considéré comme un test d'ionisation*, ce qui n'implique d'ailleurs pas que cette ionisation entraîne d'une manière permanente la séparation des deux ions formés (association).

L'ionisation semble s'accompagner d'une exaltation du groupe 1400 et d'une modification de la structure de chaîne, comme le montre la comparaison des spectres des tartrates et de l'acide tartrique.

Un léger déplacement systématique de certaines raies a pu être décelé quand on passe d'un tartrate à un autre. C'est ainsi que la raie $\nu(\text{C}=\text{O})$ semble régresser de T. Cs^2 à T. Li^2 ; mais cette raie est trop diffuse pour que cette remarque ait un caractère autre que qualitatif. Des déplacements sont également observables pour les groupes de raies compris entre 1200 et 1500. Il est à remarquer que les raies qui subissent ainsi un déplacement en fonction du cation sont celles qui caractérisent les points les plus vulnérables du radical tartrique : $\text{C}=\underline{\text{O}}$ et $\text{CHO}\underline{\text{H}}$ (les vibrations de chaîne $\nu(\text{C}-\text{C})$ restent inchangées); ce sont en même temps les groupes qui possèdent un moment dipolaire : ce fait peut être interprété comme soulignant le caractère électrique des déformations subies par l'ion tartrique soumis aux actions des autres ions ⁽¹⁾.

(1) Dans le cas présent, l'effet Raman se prête mal à l'étude de l'effet de concentrations, j'ai dû me contenter d'étudier l'effet de cation.

TROISIÈME PARTIE

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

CHAPITRE PREMIER

Interprétations des formules empiriques.

§ 1. Mise au point des conclusions expérimentales. — Nous voici maintenant à même de préciser les résultats fournis par les différents phénomènes étudiés dans les deux premières parties. L'effet Raman montre que l'architecture chimique est la même, aux fortes concentrations, pour des tartrates tels que $T.Cs^2$ et $T.Li^2$. Or, le premier fournit une courbe $[\alpha] = f(C)$ continuellement croissante (effet positif) alors que le second fournit une courbe à maximum avec effet négatif particulièrement marqué à la concentration pour laquelle a été effectué le spectre Raman. L'effet négatif ne peut donc être dû à la formation de molécules neutres ; par contre, il reste possible que cet effet soit dû à la formation d'associations de Bjerrum, ou à la modification d'associations ion-solvant.

La conductibilité nous a montré que des associations d'ions sont probables déjà aux faibles concentrations, mais qu'alors elles peuvent être négligées.

L'absorption U.-V. nous a d'autre part permis de dire que le gros effet de cation observé aux fortes concentrations pour le pouvoir rotatoire n'avait pas la même origine que l'effet de concentrations ou que l'effet de cation observé aux faibles concentrations.

Tout concorde donc pour indiquer qu'aux fortes concentrations on observe un effet résultant de plusieurs phénomènes, parmi lesquels doivent certainement jouer un rôle : les

actions interioniques, les modifications de constante diélectrique du solvant, les modifications de solvation des ions, les agrégats d'ions. Ces différents effets semblent pour le moment inextricables.

Dans les considérations théoriques qui vont suivre, je m'attacherai surtout à rechercher la cause des variations observées aux très faibles concentrations. Nous avons vu qu'à ces concentrations ($C < 50$ mM/L.) le pouvoir rotatoire de l'ion tartrique dans tous les tartrates complètement dissociés croissait avec C , et que l'effet spécifique du cation était peu marqué. Nous avons vu également que l'addition de sels neutres inactifs dissociables permettait de reproduire les mêmes variations. Il semble donc hors de doute que ces variations soient purement d'origine ionique. Cette hypothèse va maintenant trouver une confirmation dans le fait qu'elle conduit à des résultats absolument analogues à ceux que fournissent des phénomènes pour lesquels les actions ioniques sont hors de doute.

§ 2. La notion de rayon ionique. — J'aurai souvent à parler, dans la suite, de *rayon ionique en solution* ; il est bon de préciser ce que l'on doit entendre par là.

Le rayon ionique tel qu'il se déduit des mobilités par application de la loi de Stokes, représente le rayon d'une sphère qui, soumise à une force égale à celle que subit la charge de l'ion dans le champ produisant l'électrolyse, se déplacerait avec la même vitesse, dans un milieu possédant la viscosité macroscopique du solvant pur. Si l'ion lui-même a une structure sphérique (alcalins, NX^4 , halogènes, ...) on peut considérer que cette sphère représente réellement le volume occupé par l'ion entouré de son cortège de molécules solvatantes. Si, par contre, l'ion n'a pas la structure sphérique comme par exemple l'ion benzylamine



la force électrique s'exerce sur un point qui n'est plus confondu avec le centre des forces de frottement ; dans un milieu immobile, l'ion se déplacerait en conservant une orientation privilégiée ; mais à cause de l'agitation thermique toutes les orientations par rapport à la direction de déplacement sont possibles quoique moins probables. Le rayon défini par la loi de Stokes représente donc une sorte de moyenne qui n'a de valeur que dans le cas particulier où il a été déterminé.

Je désignerai ces rayons ioniques, liés surtout à la forme de l'ion, sous le nom de « rayon de Stokes » : r' .

Si on porte maintenant plus spécialement son attention sur les actions que peuvent exercer les charges portées par les ions, on est conduit à considérer un « rayon d'efficacité » r , qui représente la plus courte distance à laquelle la charge considérée puisse s'approcher d'un point de l'espace. Pour un ion sphérique le rayon d'efficacité est identique au rayon de Stokes ; par contre il peut être beaucoup plus petit dans le cas de la molécule sans symétrie sphérique envisagé plus haut.

Divers phénomènes statiques font intervenir un rayon qui joue un grand rôle dans la théorie de Debye. C'est la limite inférieure de l'intégrale des actions ioniques, autrement dit c'est *le rayon d'une sphère, tracée autour d'une charge donnée, à l'intérieur de laquelle aucune charge autre que la charge centrale ne peut pénétrer* ⁽¹⁾. Ce « rayon d'action », désigné par a , n'a de sens qu'autant qu'il s'applique à un couple d'ions, puisqu'il représente la somme des rayons d'efficacité caractéristiques des différents ions. Ainsi existe-t-il autour d'un anion 1, par exemple, une sphère de protection relative aux cations 2, et une sphère de protection relative aux anions 1. Leurs rayons sont respectivement :

$$a_1^2 = r_1 + r_2 \quad \text{et} \quad a_1^1 = 2r_1.$$

⁽¹⁾ Je désignerai parfois cette sphère sous le nom de *sphère de protection*.

Dans un but de simplification, la plupart des auteurs ont, à la suite de Debye et Hückel, adopté un rayon moyen a . C'est ce dernier qui figure dans les formules classiques que l'on trouvera plus loin (¹).

§ 3. L'ion tartrique. — Au sens habituel du mot, l'ion tartrique est bivalent ; mais au point de vue actions électriques cette bivalence doit être différente de celle des ions sphériques tels que Ca^{++} , SO_4^{--} , ... Les deux charges de l'ion tartrique, en effet, ne sont certainement pas localisées en un même point ; on peut se représenter grossièrement cet ion comme un ellipsoïde portant une charge négative vers chacune des extrémités de son grand axe ; c'est une sorte de dipôle homopolaire dont la dimension l doit être de l'ordre de grandeur des dimensions qui ont été déterminées sur les cristaux pour la molécule de tartrate (84), soit $l \simeq 6 \text{ \AA}$. En solution très étendue, les distances moyennes d'interactions ioniques étant grandes vis-à-vis de l , l'ion tartrique doit se comporter comme un ion bivalent à symétrie sphérique. En solution concentrée, les distances d'interactions deviennent de l'ordre de grandeur de l , et je pense que le comportement de l'ion tartrique doit se rapprocher de celui de deux ions monovalents astreints seulement à cheminer de conserve. D'autre part, à égalité de rayon de Stokes, chacune des charges de l'ion tartrique doit avoir un rayon d'efficacité plus faible que celui d'un ion sphérique.

J'avais pensé pouvoir vérifier ces hypothèses en comparant les changements de pente des courbes *conductibilité-concentration* pour les tartrates et les sulfates alcalins. L'ion SO_4^{--}

(¹) Cowperthwaite (81) pensait que a représentait bien la distance minimum d'approche des ions, *sans leur enveloppe de solvation* ; il fondait cette supposition sur la faible variation de a quand la température passe de 0° à 25° C. Il semble, à la suite de recherches récentes (82) (83), que dans le cas de l'eau, une désolvation ne soit à attendre qu'au-dessus de 35°.

est en effet habituellement considéré comme possédant la structure sphérique. J'ai calculé le coefficient α de la formule d'Onsager :

$$(12) \quad \Lambda_e = \Lambda_{e\infty} - \alpha \sqrt{|z_1| + |z_2|} \sqrt{\gamma}$$

qui constitue l'expression moderne de l'ancienne loi de Kohlrausch. On sait ⁽¹⁾ que α est lié aux grandeurs caractéristiques du solvant (constante diélectrique D_0 , viscosité η_0 , température absolue T) et aux grandeurs caractéristiques des ions (valence z_i , mobilité l_i) par la relation :

$$(13) \quad \alpha = \frac{0,985 \times 10^6}{(D_0 T)^{3/2}} \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} |z_1 z_2| \Lambda_{e\infty} + \frac{29,0(|z_1| + |z_2|)}{(D_0 T)^{1/2} \eta_0}$$

avec :

$$(14) \quad q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1| + |z_2|} \frac{l_1 + l_2}{|z_2| l_1 + |z_1| l_2}.$$

Tous calculs faits, il vient, pour les solutions aqueuses à 20° C. des sels du type 2-1 qui nous intéressent ici :

$$\alpha = 1,65 s \Lambda_{e\infty} + 55,6$$

$$\text{avec } s = \frac{q}{1 + \sqrt{q}}.$$

Pour le 3 tartrates et les 3 sulfates de potassium, sodium et lithium, on a :

TABLEAU 27

	T.K ²	T.Na ²	T.Li ²	SO ⁴ K ²	SO ⁴ Na ²	SO ⁴ Li ²
s	0,260	0,274	0,284	0,269	0,283	0,294
$\Lambda_{e\infty}$	123,1	101,3	90,9	138,5	116,7	106,3
α	90,8	86,1	84,0	96,6	91,9	90,0

(1) On trouvera un expose succinct des théories sur la conductibilité dans Darmais (85) et un exposé plus complet dans Falkenhagen (86).

Ce sont les droites $\Lambda_e = \Lambda_\infty - \alpha\sqrt{3\gamma}$ que j'ai tracées en trait plein sur la *figure 17* (p. 81). On remarque sur cette figure que les points expérimentaux relatifs aux sulfates sont au-dessus de la droite limite théorique. C'est le résultat classique, obtenu avec tous les sels complètement dissociés, du type 1-1 et du type 2-1. Par contre les tartrates fournissent des points expérimentaux, *qui passent tout d'abord au-dessous de la droite limite théorique*. Un tel résultat a toujours été interprété comme caractérisant une tendance à l'association. Il semble donc qu'il faille considérer les tartrates alcalins comme déjà légèrement associés dès les plus faibles concentrations, résultat qui est d'ailleurs en accord avec l'hypothèse d'un petit rayon d'efficacité de l'ion tartrique. La courbe relative au tartrate de thallium est particulièrement caractéristique à cet égard; on sait en effet que les sels de thallium sont généralement considérés comme fortement associés.

La forme en S, prise par la courbe expérimentale se raccordant tangentiellement vers l'origine aux droites d'Onsager, explique dès lors que l'extrapolation faite à partir des points expérimentaux en appliquant la relation de Kohlrausch (droites pointillées de la *figure 17*) conduise à des points $\Lambda_{e\infty}$ trop élevés, et d'autant plus élevés que l'association est plus forte. C'est ainsi que nous trouvons 56,2 pour mobilité de l'ion $1/2 T$ déduite de $T.Tl^2$, et 63 pour la même mobilité déduite de $T.Ca$, alors que cette mobilité déduite des sels alcalins, beaucoup moins associés, était 55,7. La même anomalie a été signalée pour les sels du type 2-2, tels que SO^4Mg , par Falkenhagen (87) qui cite Lange (88).

On comprend que ce résultat, intéressant en lui-même, élimine la possibilité d'une vérification de l'hypothèse énoncée plus haut, quoique la diminution de pente, plus rapide pour les sels $T.X^2$ que pour les sels $SO^4.X^2$, puisse être interprétée comme décelant une tendance des sels $T.X^2$

à se rapprocher des sels de type 1-1 (Dans l'échelle $\sqrt{2\gamma \times 10^2}$, α est pour ces sels de l'ordre de 55).

§ 4. — Relation entre les rayons d'efficacité et les coefficients de la formule $[\alpha] = f(\sqrt[3]{C})$. — J'ai indiqué page 47 que les courbes expérimentales $[\alpha] = f(C)$ étaient représentées avec une excellente approximation, pour les différents cations alcalins et organiques, par une formule en racine cubique de C :

$$(15) \equiv (10) \quad [\alpha] = [\alpha]_0 + a\sqrt[3]{C} + b\sqrt[3]{C^2},$$

et j'ai donné pour les différents cations les valeurs du seul coefficient variable avec eux : b .

Par rapport à ce coefficient, les cations se classent dans l'ordre :

$$\begin{array}{l} \text{B (+ 0,021), Cs (+ 0,010), Rb (+ 0,008), K (0),} \\ \text{Am (- 0,010).} \\ \text{Na (- 0,058), } \Theta \text{ (- 0,070), Li (- 0,085), } \Theta' \text{ (- 0,100),} \\ \text{ } \Theta'' \text{ (- 0,120).} \end{array}$$

Or, si nous classons ces mêmes ions dans l'ordre des mobilités décroissantes, telles qu'elles figurent dans les tables, ou telles qu'elles ont été déterminées page 83, et si nous cherchons la place occupée par $1/2$ T, nous trouvons :

$$\begin{array}{l} \text{Cs (70,9), Rb (70,4), K (67,4), Am (66,8), T. (55,7), Na (45,6),} \\ \text{ } \Theta \text{ (43,3), Li (35,2), } \Theta' \text{ (30,8), B (30,0), } \Theta'' \text{ (21,8).} \\ \text{(mobilités à 20° C.).} \end{array}$$

Parmi ces ions, deux n'ont pas la structure sphérique. L'ion benzylamine, particulièrement asymétrique, doit présenter un rayon de Stokes important dans les déplacements électrolytiques, *alors que sa charge terminale doit avoir une sphère d'efficacité beaucoup plus petite*. Par là s'explique facilement le fait qu'au point de vue actions inter-

ioniques B soit reporté au delà de Cs. De même nous avons vu que l'ion tartrique devait admettre un rayon d'efficacité plus petit que celui de la sphère de Stokes équivalente. Au point de vue actions interioniques T doit donc être décalé vers les faibles rayons. Le fait que seul T.K² admette un coefficient *b* nul, m'a ainsi tout naturellement conduit à penser que *les rayons d'efficacité de 1/2 T et de K étaient les mêmes*. Ainsi se trouve du même coup expliquée la forte ressemblance des phénomènes observés lors de l'addition des sels neutres XCl, XBr, XI, et 1/2 T.X² (v. page 60) les grossseurs de ces différents anions étant très voisines de celle de l'ion K (donc de 1/2 T) comme l'indiquent les mobilités : K : 67,4, Cl : 68,3, Br : 69,8, I : 69,3.

Les rayons d'efficacité (identiques, pour les ions sphériques aux rayons de Stokes déduits des mobilités par la formule classique :

$$6\pi\eta \frac{300 l_i}{96500} . r_i = 4,78 . 10^{-10}, \quad \text{ou} \quad r = 80,7 \frac{1}{l_{20^0}} \text{ \AA}),$$

peuvent donc se classer dans l'ordre suivant :

$$(B) < (1,14) - \text{Cs} = 1,14 - \text{Rb} = 1,15 - \text{K } 1,20 - \\ (1/2 \text{ T}) = (1,20) - \text{Am} = 1,21 - \text{Na} = 1,77 - \Theta = 1,86, \\ \text{Li} = 2,29 - \Theta' = 2,62 - \Theta'' 3,70 \text{ (unités \AA)}.$$

Les différences entre le rayon r'_a de l'anion 1/2 T et les rayons r'_c des cations X sont ainsi positives pour les tartrates admettant le coefficient *b* positif, négatives pour ceux qui admettent le coefficient *b* négatif. Nous pouvons donc chercher à mettre en évidence $r'_a - r'_c$ dans le coefficient de $\sqrt[3]{C^2}$.

Posons $b = \beta\rho$; β sera le même pour tous les cations, ρ contiendra implicitement la différence des rayons anion-cation. Comme rien ne peut indiquer *a priori* quelles dimensions doit avoir β , les formules d'homogénéité ne sont

d'aucun secours. En définitive j'ai été conduit à la forme

$$\rho = \sum \frac{z_i}{r_i} \quad (z_i = \text{valence de l'ion d'espèce } i) \text{ qui, dans le cas}$$

qui nous intéresse, se réduit à :

$$\rho = \frac{r_a - r_c}{r_a r_c}.$$

La signification physique s'attachant à l'introduction de ce terme m'échappe; je vais cependant montrer qu'elle conduit à une bonne vérification des valeurs expérimentales. Il est d'ailleurs facile de montrer qu'aucune autre combinaison des rayons ne fournit une aussi bonne vérification.

b étant connu expérimentalement, ρ étant calculable à partir des rayons d'efficacité précédemment déterminés, le rapport $\frac{b}{\rho} = \beta$ doit être constant d'un tartrate à l'autre. C'est ce que montre le tableau ci-dessous :

TABLEAU 28

	$b_{\text{exp.}}$	ρ	$\beta = b/\rho$
T.Cs ²	+ 0,010	+ 0,044	0,227
T.Rb ²	+ 0,008	+ 0,036	0,222
T.K ²	0	0	—
T.Am ²	— 0,010	— 0,007	1,45
T.Na ²	— 0,058	— 0,269	0,216
T.θ ²	— 0,070	— 0,296	0,236
T.Li ²	— 0,085	— 0,396	0,214
T.θ ^{1/2}	— 0,100	— 0,45	0,222
T.θ ^{1/2}	— 0,120	— 0,56	0,214

Sauf pour T.Am², la constance du rapport b/ρ est assurée avec une bonne approximation, particulièrement frappante si l'on considère les corps T.Na² et T.Li² pour lesquels les courbes $[\alpha] = f(C)$ et les rayons ioniques sont déterminés avec le maximum de précision. On remarquera d'autre part que le rayon d'efficacité de $1/2$ T n'est pas déterminable directement et a été tiré d'une hypothèse; comme il est extrêmement voisin du rayon d'efficacité de Am(1,20 et

1,21 Å) la plus petite erreur a une répercussion énorme sur ρ , d'où la valeur anormale de b/ρ .

La valeur la plus probable est donc $\beta = b/\rho = 0,22$ et la formule (15) donnant $[\alpha]$ devient :

$$(16) \quad [\alpha]_D^T = 4507 + 0,64 \sqrt[3]{C} + 0,21 \sum \frac{\varepsilon_i}{r_i} \sqrt[3]{C^2}$$

(C en mM/L., r en Å).

Cette formule est purement empirique et n'est applicable qu'aux tartrates qui ont servi à l'établir ou tout au plus aux tartrates à cations monovalents, complètement ionisés. C'est ainsi qu'appliquée au tartrate de benzylamine elle conduit à adopter pour rayon d'efficacité de l'ion benzylamine $r' = 1,07$ Å. D'autre part M. Darmois (26) a étudié le pouvoir rotatoire des tartrates de mono-, di-, et triéthylamine; les rayons d'efficacité des cations déterminés à partir de la formule ci-dessus, sont approximativement $r'_1 = 1,45$ Å, $r'_2 = 2,0$, $r'_3 = 2,2$ (pour mémoire : $r'_{\Theta} = 2,7$); les rayons de Stokes déduits des conductibilités des chlorhydrates correspondants sont (89) :

$$r_1 = 1,95 \text{ Å}, r_2 = 2,47, r_3 = 2,63, r_{\Theta} = 2,65;$$

On voit que la différence relative entre r et r' devient de moins en moins grande dans la mesure où l'ion se rapproche de la structure sphérique. De plus, la comparaison des rayons d'efficacité de l'ion benzylamine



et de l'ion éthylamine $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_3^+$ conduit à penser que l'effet d'empennage dû au noyau benzénique amène le premier ion à se présenter au voisinage d'un ion négatif, toujours par son extrémité NH_3^+ , alors que l'ion éthylamine subit un effet directif moindre qui a pour résultat d'augmenter son rayon d'efficacité apparent.

CHAPITRE II

Comparaison des résultats expérimentaux aux théories modernes sur les électrolytes.

§ 1. La théorie de Debye. — La théorie de Debye sur les électrolytes forts est maintenant suffisamment connue ⁽¹⁾ pour que je puisse me contenter d'en rappeler les lignes générales. Si dans les électrolytes faibles les forces chimiques jouent le principal rôle, dans les électrolytes forts les phénomènes sont régis en premier lieu par les forces électrostatiques s'exerçant entre ions. Debye admet que la dissociation en ions est complète, que la distribution de ces ions est régie par le principe de Boltzmann ⁽²⁾, et que les forces électriques qui s'exercent entre ions suivent la loi de Coulomb.

Si on considère dans une solution un élément de volume fixe, la probabilité de présence dans cet élément de volume d'un ion de signe donné est la même pour les ions des deux signes. La densité électrique moyenne dans le temps est nulle. Par contre, si on considère un élément de volume lié à la distance r à un ion j de signe donné, la probabilité de présence d'un ion de signe contraire dans cet élément de volume est plus grande que pour un ion de même signe. Il en résulte que la densité électrique moyenne dans le temps

(1) On en trouvera des exposés en langue française dans les ouvrages de E. Darmais (85) (90), Falkenhagen (traduct. G. Mano) (86), Quintin (10), etc...

(2) Le principe de Boltzmann spécifie que la distribution des ions est une fonction exponentielle du rapport de leur énergie potentielle électrique à leur énergie thermique kT .

n'est pas nulle. L'ion central considéré est entouré d'une *atmosphère ionique* plus riche en ions de signe contraire qu'en ions de même signe ; il y a donc une sorte de liaison électrostatique des ions négatifs et positifs ; le *potentiel mutuel d'un ion et de son entourage détermine le comportement de la solution*. Debye cherche à déterminer ce potentiel.

Après avoir calculé la densité moyenne des charges dans un élément de volume où règne, par rapport à l'ion central considéré, le potentiel Ψ_j , Debye applique la relation de Poisson qui conduit à l'équation différentielle :

$$\Delta\Psi = \frac{4\pi}{D} \sum n_i^0 z_i \epsilon e^{-\frac{z_i \epsilon}{kT} \Psi_j}$$

(r figure implicitement dans la laplacienne) ; n_i^0 est le nombre d'ions d'espèces i par unité de volume, en l'absence des actions électriques : n est donc proportionnel à la concentration ; z_i est la valence de l'ion d'espèce i ; ϵ est la charge élémentaire. Les autres symboles ont leur signification habituelle).

a) Première approximation (Debye).

Pour intégrer cette équation, Debye ne conserve que les deux premiers termes du développement en série de

$e^{-\frac{z_i \epsilon}{kT} \Psi_j}$; il suppose donc que $\frac{z_i \epsilon}{kT} \Psi_j$ est petit devant 1.

En solution très diluée, la moyenne des distances d'interaction est grande, Ψ_j est petit, de sorte que cette condition est vérifiée. De plus, vis-à-vis des distances d'interaction, le rayon des ions est négligeable.

En posant :

$$(18) \quad \frac{4\pi\epsilon^2}{DkT} \sum n_i^0 z_i^2 = x^2,$$

l'intégrale de $\Delta\Psi_j = x^2\Psi_j$ est (en tenant compte des condi-

tions aux limites : $\Psi_j = 0$ pour $r = \infty$ et $\Psi_j = \frac{z_j \varepsilon}{Dr}$ pour r très petit) :

$$(19) \quad \Psi_j = \frac{z_j \varepsilon}{D} \cdot \frac{e^{-\alpha r}}{r}$$

ou :

$$(20) \quad \Psi_j = \frac{z_j \varepsilon}{D} \cdot \frac{1}{r} - \frac{z_j \varepsilon}{D} \frac{1 - e^{-\alpha r}}{r} = \Psi_1 + \Psi_2$$

Ψ_1 est le potentiel dû à l'ion central, Ψ_2 est le potentiel dû au nuage d'ions (potentiel ionique).

b) Deuxième approximation (Debye) : la solution étant très diluée, n_i est petit, ce qui entraîne la petitesse de α ; l'exponentielle de (20) est à nouveau développée en série, et on n'en conserve que les deux premiers termes. Le potentiel ionique Ψ_2 devient donc :

$$(21) \quad \Psi_2 = - \frac{z_j \varepsilon}{D} \alpha.$$

C'est la seule grandeur variable quand la concentration varie. Tous les phénomènes qui font intervenir l'énergie de la solution — en fait ce sont presque tous les phénomènes de la physico-chimie — s'expriment donc linéairement en fonction de α , c'est-à-dire *linéairement en fonction de la racine carrée de la concentration*.

Par suite des approximations faites, ce résultat n'est valable que pour les solutions infiniment étendues, de sorte que les courbes expérimentales relatives à un phénomène Φ : $\Phi = f(C)$ admettent, comme tangente à l'origine seulement, la droite $\Phi_{\text{lim}} = A \sqrt{C}$. Lorsque le phénomène étudié est lié théoriquement à l'énergie libre de la solution, les vérifications de la formule limite de Debye sont en général extrêmement satisfaisantes.

§ 2. Première amélioration : Théorie de Debye et Hückel. — Lorsque la concentration croît, l'expérience s'écarte de la

théorie. Les approximations faites ne sont plus valables. Debye et Hückel ont tout d'abord songé à modifier les conditions aux limites de l'intégrale de $\Delta\psi$. Ils ne supposent plus que l'ion central est ponctuel et lui confèrent un rayon ionique a_j . Il est important de préciser que cela suppose qu'à l'intérieur d'une sphère de rayon a_j aucune charge autre que celle de l'ion central j ne peut se trouver; et qu'à l'extérieur de cette sphère la probabilité de présence d'ions des deux signes est seulement régie par la relation de Boltzmann.

L'expression du potentiel ionique Ψ_2 devient alors, en conservant la deuxième approximation :

$$(22) \quad \Psi_2 = - \frac{z_j e}{D} x \frac{1}{1 + x a_j}$$

où apparaît explicitement l'influence spécifique des ions. L'allure expérimentale des courbes peut être retrouvée, mais dans quelques cas les valeurs à admettre pour les rayons ioniques a_j sont anormales, voire même négatives.

D'autres auteurs ont alors tenté de s'affranchir des autres approximations, particulièrement de la condition $\frac{z_j e}{kT} \Psi \ll 1$ qui élimine *a priori* la possibilité d'actions rapprochées. L'intégration de l'équation non simplifiée a été attaquée par Müller (3) utilisant une méthode graphique, par Gronwall, La Mer et Sandved (4), utilisant une série convergente dont ils ont évalué les premiers termes. Ces auteurs ont montré que pour les faibles rayons ioniques la courbe représentant la formule complète passe, aux faibles concentrations tout d'abord, *au-dessus* de la droite limite. Cet effet n'apparaît qu'au-dessous de $1,8 \text{ \AA}$ pour les sels du type 1-1, et qu'au-dessous de $a = 3 \text{ \AA}$ pour les sels du type 2-1. Il ne devient vraiment important qu'au-dessous de $a = 1 \text{ \AA}$.

§ 3. Recherche d'une relation entre les phénomènes polarimétriques et les théories des électrolytes. — Tous les phénomènes qui ont été étudiés jusqu'ici dans le cadre de la théorie de Debye et des théories dérivées, étaient déjà liés théoriquement à l'une des grandeurs que fournissent ces théories. Dans l'état actuel de nos connaissances sur le pouvoir rotatoire, rien de tel ne peut servir de bases de recherche. Il nous faudra procéder par analogie et souvent par intuition ; les résultats obtenus alors, pourront justifier à *posteriori* les hypothèses faites.

Plaçons-nous tout d'abord dans le cas des solutions très étendues. Là, l'ionisation des tartrates alcalins peut être considérée comme complète, malgré la légère tendance à l'association décelée par la conductibilité. J'ai rappelé que les variations avec la concentration de la plupart des phénomènes physico-chimiques s'exprimaient en fonction de la racine carrée de la concentration. Pour les considérations qui vont suivre, il est donc indiqué de chercher à exprimer les pouvoirs rotatoires à l'aide d'une formule en $\sqrt{C}$. Or, j'ai déjà indiqué que les courbes relatives aux différents tartrates alcalins étaient représentables, jusqu'aux plus fortes concentrations, par une équation en $\sqrt[3]{C}$. Cela semble éliminer la possibilité d'une représentation correcte dans la première échelle. Je dois cependant faire remarquer, sans que d'ailleurs la raison en apparaisse clairement, *que la plupart des phénomènes présentés par les électrolytes forts sont exprimables, sauf aux très faibles concentrations, par des expressions en $\sqrt[3]{C}$; alors que seule la représentation en $\sqrt{C}$ est correcte aux très faibles concentrations.* C'est ainsi que Kohlrausch a utilisé une loi faisant intervenir la puissance $1/3$ de la dilution (*concentration équivalente linéaire* $z = v - 1/3$) pour représenter les conductibilités équivalentes de nombreux sels. Les mesures faites aux très faibles concentrations fournissent au contraire d'excellentes confirma-

tions des prévisions déduites par Onsager de la théorie de Debye. On sait d'autre part que la théorie de Ghosh (91), qui conduit à des lois en $\sqrt[3]{C}$, a connu de 1918 à 1924 un grand succès par suite de nombreuses confirmations que recevaient ces lois dans le domaine des moyennes concentrations (92) à (95). Il se peut donc que les deux types de lois ne soient pas incompatibles. Fuoss (7) a présenté dernièrement une théorie des solutions plus concentrées, dans laquelle diverses grandeurs caractéristiques de la distribution des ions contiennent la racine cubique de la concentration. Quoiqu'il en soit, nous devons retenir ici que l'extrapolation vers $C = 0$ de la loi en $\sqrt{C}$ n'est pas légitime, ce qui nous donne toute liberté pour rechercher une représentation en $\sqrt{C}$, s'appuyant seulement sur les points expérimentaux correspondant aux faibles concentrations.

La *figure 24* représente les têtes des courbes $[\alpha] = f(C)$ tracées dans une échelle linéaire en $\sqrt{C}$. Ces courbes se présentent sous la forme d'un faisceau se raccordant tangentielllement à une droite à coefficient angulaire positif. Leur disposition rappelle celle des courbes représentant la variation du coefficient osmotique avec la concentration, par exemple.

Dès 1933 [27] j'ai fait l'hypothèse que la variation $\Delta[\alpha]$ du pouvoir rotatoire d'un ion en solution, était une fonction linéaire du potentiel ionique Ψ_2 qui régnait au point même où se trouvait cet ion. J'ai donné à cette époque quelques raisons pouvant justifier cette hypothèse. Je préfère actuellement l'admettre telle quelle, me réservant de la justifier par les conclusions auxquelles elle conduit (1).

J'admettrai donc, comme point de départ, la relation

(1) L'une des plus intéressantes est relative à l'augmentation de la pente de la tangente à l'origine des courbes $[\alpha] = f(C)$ quand la constante diélectrique du solvant diminue, augmentation que j'ai trouvée expérimentalement et que j'ai signalée page 71.

linéaire entre $\Delta[\alpha]$ et Ψ_2 , et la considérerai comme la loi limite à laquelle obéirait l'électrolyte actif si seules intervenaient les charges des ions et non leur rayon spécifique. Je montrerai ensuite que la théorie généralisée de Debye et Hückel, qui fait apparaître un effet de rayon, rend compte

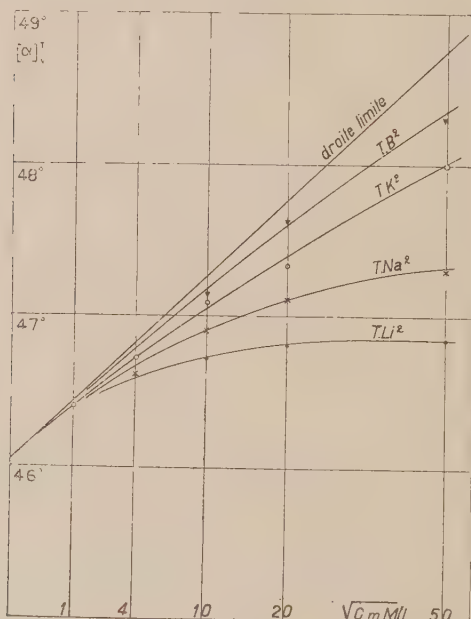


Fig 24.

de la disposition des courbes dans leur partie ascendante, et que les « rayons » à admettre ont les mêmes particularités que ceux qu'admettent les phénomènes directement liés à la théorie. Ce fait sera considéré comme une première justification de mon hypothèse de départ.

La droite asymptote de la figure 24 doit dès lors représenter la loi limite. Soit :

$$(23) \quad [\alpha]_{\text{lim}} = [\alpha]_0 + A\sqrt{C}$$

l'équation de cette droite. Je chercherai à représenter les têtes des courbes réelles par une expression de la forme :

$$(24) \quad [\alpha] = [\alpha]_0 + A\sqrt{C} + BC \quad (1)$$

le coefficient B tiendra compte de l'effet spécifique des ions. Je représenterai par $\Delta[\alpha]_{\text{lim}}$ l'expression $[\alpha]_{\text{lim}} - [\alpha]_0 = A\sqrt{C}$ et par $\Delta[\alpha]$ l'expression : $[\alpha] - [\alpha]_0 = A\sqrt{C} + BC$.

Pour déterminer avec la même précision les coefficients B relatifs aux différents tartrates, je les calculerai pour des concentrations C telles que l'expression $\frac{\Delta[\alpha]_{\text{lim}} - \Delta[\alpha]}{\Delta[\alpha]}$ soit constante. Ainsi, si le calcul est effectué pour T.K² avec C = 50, il doit être effectué avec C = 10 pour T.Na² et C = 4 pour T.Li².

Nous trouvons ainsi, pour représenter au-dessous de C = 50 mM/L., les têtes des courbes *pouvoir rotatoire-concentration* des six tartrates alcalins et du tartrate de benzyldamine, les relations suivantes :

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{T.B}^2 & [\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}} = 46.06 + 0.38\sqrt{C} - 0.009.C \\ \text{TCs}^2 & [\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}} = 46.06 + 0.38\sqrt{C} - 0.011.C \\ \text{T.Rb}^2 & [\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}} = 46.06 + 0.38\sqrt{C} - 0.011.C \\ \text{T.K}^2 & [\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}} = 46.06 + 0.38\sqrt{C} - 0.015.C \\ \text{T.Am}^2 & [\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}} = 46.06 + 0.38\sqrt{C} - 0.015.C \\ \text{T.Na}^2 & [\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}} = 46.06 + 0.38\sqrt{C} - 0.034.C \\ \text{T.Li}^2 & [\alpha]_{\text{v}}^{\text{T}} = 46.06 + 0.38\sqrt{C} - 0.056.C \end{array} \right.$$

(1) C'est le type de formule auquel arrivent Fuoss [97], Onsager et Nernst [98], par voie théorique, pour les expressions de conductibilité; Lewis et Bronsted [99], par voie expérimentale, pour les expressions des coefficients osmotiques et des coefficients d'activité.

La valeur de $[\alpha]$ pour $C = 0$ doit avoir ici un sens physique : c'est réellement le pouvoir rotatoire de l'ion tartrique seul en solution dans le solvant eau.

La loi limite de Debye est représentée par les deux premiers termes de chacune de ces relations : $[\alpha]_v^T = 46.06 + 0.38\sqrt{C}$. Le rapport $\frac{\Delta[\alpha]_{\text{lim}}}{\Delta[\alpha]}$ doit être égal, d'après l'hypothèse fondamentale, au rapport des potentiels ioniques $\Psi_{2\text{lim}}/\Psi_2$ correspondant au cas de l'ion ponctuel et au cas de l'ion de rayon a . En remplaçant $\Delta[\alpha]_{\text{lim}}$ et $\Delta[\alpha]$ par leurs valeurs tirées de (23) et (24) et $\Psi_{2\text{lim}}$ et Ψ_2 par leurs valeurs tirées de (21) et (22), il vient :

$$xa = - \frac{BC}{A\sqrt{C} + BC}.$$

Aux très faibles concentrations, pour lesquelles d'ailleurs sont seulement valables les équations (25), le terme BC peut être négligé au dénominateur devant $A\sqrt{C}$. Il vient donc finalement :

$$(26 \text{ bis}) \quad xa = - \frac{B}{A} \sqrt{C}$$

ou, puisque $x = 1,8 \cdot 10^6 \sqrt{C}$ et puisque A est le même pour tous les tartrates et égal à 0,38 :

$$(27) \quad a = -B \times 146 \cdot 10^{-8} \text{ cm. ; ou } a = -B \times 146 \text{ \AA.}$$

Cette relation nous fournit le rayon d'action à admettre pour les différents tartrates, aux très faibles concentrations. Nous trouvons :

$$\begin{aligned} \text{T.B}^2 : 1,3 \text{ \AA}, \quad \text{T.Cs}^2 \text{ et T.Rb}^2 : 1,6, \quad \text{T.K}^2 \text{ et T.Am}^2 : 2,2, \\ \text{T.Na}^2 : 4,9, \quad \text{T.Li}^2 : 8,2. \end{aligned}$$

Les valeurs trouvées sont bien de l'ordre de grandeur des

valeurs généralement admises pour les ions en solution. Nous pouvons cependant faire apparaître un écart systématique. Le rayon d'action a , qui figure dans la formule de Debye et Hückel, est le rayon supposé commun des sphères de protection, relatives aux cations et aux anions. Dans le cas qui nous intéresse, ce serait, par exemple, la somme des rayons d'efficacité de l'anion et du cation. En admettant les valeurs des rayons d'efficacité donnés page 113, nous trouvons ainsi pour a :

T.B² : 2,27, T.Cs² : 2,34, T.Rb² : 2,35, T.K² : 2,40,
T.Am² : 2,41, T.Na² : 2,97, T.Li² : 3,49.

En comparant ces nombres aux nombres trouvés plus haut, nous constatons que *l'accord est satisfaisant seulement pour T.K² et T.Am²*. Les valeurs de a à adopter pour représenter les phénomènes par la formule de Debye-Hückel sont par contre trop petites pour les cations à petit rayon d'efficacité, trop grandes pour les cations à grand rayon d'efficacité. Or, nous avons vu que les rayons d'efficacité de l'ion tartrique équivalent $1/2$ T et des ions K et Am devaient être du même ordre de grandeur. La conclusion semble évidente : la formule de Debye-Hückel ne s'applique qu'au cas où les ions des deux espèces ont effectivement même grosseur, et il n'est pas légitime d'adopter un rayon ionique « moyen » lorsque les sphères de protection relatives aux deux espèces d'ions ont des rayons très différents. Dans ce cas, tout se passe comme si le potentiel ionique déterminé, au voisinage d'un ion de signe donné, par la formule de Debye-Hückel était trop grand en valeur absolue quand les ions de signe contraire sont plus petits que les ions de même signe, et trop petit en valeur absolue quand les ions de signe contraire sont plus grands que les ions de même signe.

Il est à remarquer que cet effet ne peut être décelé que par un phénomène présenté par une seule espèce d'ions, comme

c'est ici le cas (l'anion étant seul porteur de l'activité optique). Pour la plupart des phénomènes, on observe un effet global ; il s'établit une sorte de compensation entre l'effet, plus intense que ne le prévoit la théorie, présenté par l'un des ions, et l'effet, moins intense que ne le prévoit la théorie, présenté par l'autre ion ; de sorte que les expérimentateurs ne semblent jamais avoir senti la nécessité d'introduire dans les équations un rayon ionique propre à chaque espèce d'ions.

§ 4. Potentiel ionique dans le cas d'ions de grosseurs différentes. — Proposons-nous tout d'abord de préciser dans quel sens doit agir une différence des grosseurs des anions et des cations.

Soit Q la charge de l'ion central d'espèce 1 ; soient r_1 son rayon d'efficacité et r_2 le rayon d'efficacité des ions de signe opposé :

1^{er} cas. Supposons tout d'abord $r_1 = r_2$. Les sphères de protection de l'ion central vis-à-vis des ions des deux espèces sont alors confondues et le rayon commun est $a = 2r_1$. On sait alors que le potentiel ionique régnant sur la surface de cette sphère est égal à celui que produirait une charge $-Q$ placée à la distance $\frac{1}{x} + a$ du centre de l'ion considéré. Écrivons $-Q = -(Q + q) + q$.

2^e cas. Supposons maintenant $r_1 \neq r_2$; il existe alors autour de l'ion central une *coquille*, comprise entre les sphères de rayon $2r_1$ et $r_2 + r_1$, dans laquelle seuls pourront pénétrer les centres des ions les plus petits ; cette coquille présente donc dans le temps une charge moyenne q qui est de même signe que Q si $r_1 < r_2$ ou de signe contraire si $r_1 > r_2$. Vis-à-vis des ions extérieurs, l'ion central et sa coquille se comportent comme une charge unique égale à $Q + q$. Le potentiel ionique produit par les ions extérieurs (et calculé sur la surface externe de la coquille) est égal à

celui que produirait la charge $-(Q + q)$ située à la distance $\frac{1}{x'} + a'$. En première approximation $x' \approx x$ et $a' \approx a$. L'ion central est soumis à ce potentiel, augmenté de celui que produirait la charge q placée à la distance a . Par rapport au premier cas, tout se passe comme si on avait rapproché la charge q depuis la distance $\frac{1}{x} + a$ jusqu'à la distance a . On voit donc que si l'ion central appartient à l'espèce la plus petite ($r_1 < r_2$) le potentiel ionique dans lequel il se trouve plongé est plus petit en valeur absolue que celui qu'on détermine dans le premier cas, et réciproquement.

Le problème peut être traité quantitativement, mais est inapplicable en toute rigueur à un cas pratique. En effet, l'étude de la répartition des charges dans la coquille ne peut être faite qu'en admettant l'approximation $\frac{e_1 z}{kT} \Psi \ll 1$ qui suppose que le *potentiel total* est faible au point considéré. Or, le potentiel total Ψ se décompose en deux potentiels de signes contraires : Ψ_1 dû à l'ion central, et Ψ_2 dû à l'atmosphère ionique, avec la condition évidente $|\Psi_2| \leq |\Psi_1|$. Ψ ne peut donc être petit que dans deux cas : la coquille est à une distance suffisamment grande du centre de l'ion pour que Ψ_1 soit petit ; ou la concentration est suffisamment élevée pour que Ψ_2 soit grand. Cette dernière condition doit être éliminée car la suite des calculs exige un développement en série de *expon.* $C^{1/2} \times \sqrt{C}$, qui n'est légitime que lorsque la concentration est faible.

Reste donc le cas des gros ions, seul cas favorable au développement du calcul par la voie classique.

Je vais rapidement montrer ce que devient l'expression du potentiel ionique dans ces conditions et le comparer au potentiel déterminé dans les mêmes conditions par la formule de Debye-Hückel.

Soient a_1 et a_2 les rayons des sphères de protection de l'ion central j , relatives aux deux espèces d'ions 1 et 2. Suppo-

sons $a_2 > a_1$. Seuls les centres des ions d'espèce 1 pourront pénétrer entre les deux sphères (*fig. 25*).

Celles-ci partagent l'espace en trois zones.

Dans la zone la plus externe (zone I), les deux espèces d'ions peuvent être présentes et leur répartition est condi-

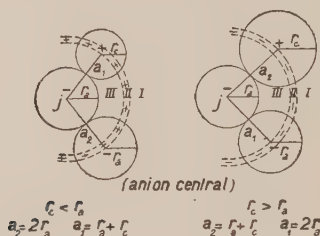


Fig. 25.

tionnée seulement par le principe de Boltzmann. Le potentiel total régnant à la distance r est donné par l'intégrale classique de Debye-Hückel :

$$(28) \quad \Psi = \frac{Ae^{-xr}}{r} + \frac{Be^{+xr}}{r},$$

avec :

$$(29) \quad x^2 = \frac{4\pi e^2}{DkT} (n_1^0 z_1^2 + n_2^0 z_2^2).$$

Avec la condition $\Psi = 0$ pour $r = \infty$, le potentiel Ψ et le champ H se réduisent aux expressions :

$$(30) \quad (31) \quad \Psi = \frac{Ae^{-rx}}{r} \quad \text{et} \quad H = \frac{Ae^{-xr}(1+xr)}{r^2}.$$

Dans la zone intermédiaire (zone II) les ions d'espèce 1, seuls présents, sont en nombre $n_1^0 e^{-\frac{z_1 e}{kT} \Psi}$ par centimètre cube, et y font régner la densité électrique :

$$\rho = z_1 e n_1^0 e^{-\frac{z_1 e}{kT} \Psi}$$

Je supposerai que le potentiel Ψ qui règne à la distance $a_1 < r < a_2$ est encore petit devant 1 (dans le cas le plus défavorable des solutions infiniment diluées, où le potentiel total est maximum et égal $\Psi = \Psi_1 = \frac{\varepsilon_j \varepsilon}{D} \frac{1}{r}$ le terme $\frac{\varepsilon_1 \varepsilon}{kT} \Psi$ est inférieur à 1 pour $r > 7 \text{ \AA}$ le calcul étant effectué avec $|z_1| = |z_2| = 1$ et $D = 80$ ⁽¹⁾).

La relation de Poisson s'écrit donc, en ne conservant que les deux premiers termes du développement de l'exponentielle :

$$\Delta \Psi = - \frac{4\pi \varepsilon}{D} n_1^0 z_1 \left(1 - \frac{\varepsilon_1 \varepsilon}{kT} \Psi \right).$$

L'intégrale de cette équation différentielle avec second membre est :

$$(32) \quad \Psi = \frac{P e^{-x_1 r}}{r} + \frac{Q e^{+x_1 r}}{r} + \frac{kT}{\varepsilon z_1},$$

avec :

$$(33) \quad x_1^2 = \frac{4\pi \varepsilon^2}{D kT} n_1^0 z_1^2$$

(Une expression analogue définirait x_2^2 , de sorte que $x^2 = x_1^2 + x_2^2$).

Le champ correspondant est :

$$(34) \quad H = P e^{-x_1 r} \frac{(1 + x_1 r)}{r^2} + Q e^{x_1 r} \frac{(1 - x_1 r)}{r^2}.$$

Dans la zone la plus interne (zone III) le potentiel est dû à la superposition du potentiel $\Psi_1 = \frac{\varepsilon_j \varepsilon}{D} \frac{1}{r}$ dû à l'ion cen-

(1) Comme, par suite de l'approximation faite, nous ne pouvons trouver qu'une *image* du phénomène, j'effectuerai tous les calculs numériques dans le cas le plus simple d'un électrolyte binaire du type 1 — 1. De même à défaut de connaissances précises sur la valeur de la constante diélectrique du milieu, au voisinage d'un ion, j'adopterai la constante macroscopique $D_{\text{eau}} = 80$.

tral, et du potentiel ionique Ψ_2 calculé sur la surface de la sphère la plus interne de rayon a_1 . Le potentiel et le champ sont donc :

$$(35) \quad \Psi = \frac{z_j \varepsilon}{D} \frac{1}{r} + \Psi_2,$$

$$(36) \quad H = \frac{z_j \varepsilon}{D} \frac{1}{r^2}.$$

J'utiliserai la condition de continuité des potentiels et des champs sur les surfaces de séparation des zones, pour obtenir les quatre équations nécessaires à la détermination des constantes P, Q, A, et Ψ_2 . Le calcul est long mais n'offre pas de difficultés ; je me bornerai donc à donner le résultat brut pour Ψ_2 qui représente précisément le potentiel ionique que nous cherchons à déterminer.

$$(37) \quad \Psi_2 = \frac{\begin{cases} e^{x_1(a_2 - a_1)}(x + x_1) \left[\frac{kT}{\varepsilon \varepsilon_1} (1 + x_1 a_1) - \frac{z_j \varepsilon}{D} x_1 \right] \\ - e^{-x_1(a_2 - a_1)}(x - x_1) \left[\frac{kT}{\varepsilon \varepsilon_1} (1 - x_1 a_1) + \frac{z_j \varepsilon}{D} x_1 \right] - \frac{2kT}{\varepsilon \varepsilon_1} x_1(1 + x a_2) \end{cases}}{e^{x_1(a_2 - a_1)}(x + x_1)(1 + x_1 a_1) - e^{-x_1(a_2 - a_1)}(x - x_1)(1 - x_1 a_1)}$$

Pour les concentrations relativement faibles, on peut développer les exponentielles en série et ne conserver que les premiers termes. Comme je serai amené à conserver des termes en $x^2 r^2$ pour mettre en évidence le signe (z_1) des charges contenues dans la coquille, il est nécessaire de garder les trois premiers termes des séries, pour ne négliger qu'ensuite *devant l'unité* les termes ayant la dimension de $x^2 r^2$.

Après simplification il vient :

$$(38) \quad \Psi_2 = - \frac{z_j \varepsilon}{D} \frac{x}{1 + x a_2} \left[1 + \frac{x_1^2}{x} (a_2 - a_1) \left(1 - \frac{DkT}{z_1 \varepsilon_j \varepsilon^2} \frac{a_2 + a_1}{2} \right) \right].$$

Si les rayons des ions des deux espèces sont identiques

$a_1 = a_2 = a$ et l'équation se réduit à la formule de Debye-Hückel (22).

$$\Psi_{DH} = - \frac{z_j \varepsilon}{D} \frac{x}{1 + xa}$$

Si les rayons sont différents, a_2 continue à avoir la signification du a de Debye-Hückel, puisque c'est le rayon de la sphère à l'extérieur de laquelle coexistent les deux espèces d'ions. Le rapport des potentiels Ψ_2/Ψ_{DH} est donc :

$$(39) \quad \frac{\Psi_2}{\Psi_{DH}} = 1 + \frac{x_1^2}{x} (a_2 - a_1) \left[1 - \frac{DkT}{z_1 z_j \varepsilon^2} \frac{a_2 + a_1}{2} \right].$$

Supposons le phénomène étudié porté uniquement par l'anion (c'était le cas dans ce travail) : z_j est négatif. Deux cas peuvent se présenter :

1° *Le cation est plus petit que l'anion* : z_1 est alors positif et la quantité entre crochets est positive ; comme $a_2 - a_1$ est, d'après les conditions initiales, essentiellement positif, le potentiel ionique calculé par la formule (38) est plus grand que celui que fournit la formule de Debye-Hückel (22).

Ecrivons maintenant l'équation (38) sous la forme

$$(40) \quad \Psi_2 = - \frac{z_j \varepsilon}{D} x \left[\frac{1 + \frac{x_1^2}{x} (a_2 - a_1) \left(1 - \frac{DkT}{z_1 z_j \varepsilon^2} \frac{a_2 + a_1}{2} \right)}{1 + xa_2} \right]$$

mettant en évidence le potentiel ionique limite (21) :

$$\Psi_{lim} = - \frac{z_j \varepsilon}{D} x.$$

La quantité entre crochets est plus petite que 1 si on a :

$$(41) \quad \frac{x_1^2}{x} (a_2 - a_1) \left[1 - \frac{DkT}{z_1 z_j \varepsilon^2} \frac{a_2 + a_1}{2} \right] < xa_2.$$

Pour les sels du type 1-1, $x_1^2 = x^2/2$; de sorte qu'on peut écrire :

$$(42) \quad \left(1 - \frac{a_1}{a_2}\right) \left[1 - \frac{DkT}{z_1 z_j \varepsilon^2} \frac{a_2 + a_1}{2}\right] < 2.$$

Si z_1 et z_j étaient de même signe, cette inégalité serait toujours satisfaite; mais ici, ils sont de signes contraires, de sorte que le second crochet de (42) est plus grand que 1. Or, même dans le cas extrême d'un cation de rayon nul, le quotient $\frac{a_1}{a_2} = \frac{2r_c}{r_a + r_c}$ étant égal à 1/2, l'inégalité est encore satisfaite si $a_1 + a_2$ est inférieur à $42 \text{ \AA}$, limite qui est bien supérieure aux ordres de grandeurs que j'ai admis pour les rayons des sphères de protection. *Le potentiel ionique déterminé dans ce cas par la formule (38) est donc inférieur au potentiel limite.* La courbe représentant la variation d'un phénomène dépendant du potentiel ionique en fonction de la concentration est donc comprise entre la droite limite de Debye et la courbe de Debye-Hückel. C'est, qualitativement, exactement ce que j'ai observé avec les tartrates de B, Cs et Rb, à cations plus petits que l'anion.

2° *Le cation est plus gros que l'anion* : z_1 est alors négatif; le crochet $\left[1 - \frac{DkT}{z_1 z_j \varepsilon^2} \frac{a_1 + a_2}{2}\right]$ de la formule (39) peut devenir négatif si $a_1 + a_2 > 2 \frac{z_1 z_j \varepsilon^2}{DkT}$. Dans le cas des sels du type 1-1 en solution aqueuse à 20° C., cette inégalité devient $a_2 + a_1 > 14 \text{ \AA}$. Or, nous avons vu que les équations ne s'appliquaient logiquement que si la distance moyenne séparant la coquille de l'ion central était de l'ordre de $7 \text{ \AA}$; l'éventualité ci-dessus peut donc fort bien se produire. Dans ce cas, *le potentiel ionique calculé par la formule (38) est plus petit que celui que fournit la formule (22) de Debye-Hückel*; il est d'autant plus petit que la différence des rayons

$a_2 - a_1$ est plus grande, ou que la concentration (qui figure dans le rapport x_1^2/x) est plus élevée.

La formule (39) montre que Ψ_2 pourrait s'annuler et changer de signe, si la concentration était suffisamment élevée. Ceci rappellerait alors tout à fait le comportement des sels T.Na², T.Li² étudiés ici, et qui possèdent un gros cation. Je crois cependant prudent de ne pas tirer de conclusions numériques de cette remarque, car cette formule n'est certainement plus applicable aux concentrations élevées. Il est, par contre, plus rigoureux de chercher à déterminer le maximum atteint par Ψ_2 . Ce maximum obtenu en annulant la

dérivée de (38) par rapport à x ($\frac{x_1^2}{x}$ étant remplacé par $x/2$ dans le cas des sels du type 1-1) est donné par la relation :

$$(43) \quad x^2 \cdot \frac{a_2}{2} \chi + x\chi + 1 = 0$$

avec :

$$(44) \quad \chi = (a_2 - a_1) \left(1 - \frac{DkT}{\epsilon^2} \frac{a_2 + a_1}{2} \right).$$

Avec de grosses différences de rayons, le maximum est atteint pour des concentrations relativement basses; on peut alors négliger $x^2 \frac{a_2}{2}$ devant 1, de sorte que la formule (43) devient $x\chi + 1 = 0$. On voit dans ces conditions qu'il revient au même de doubler χ (*c'est-à-dire de doubler la différence des rayons* ($a_2 - a_1$)), ou de doubler x (*c'est-à-dire de quadrupler la concentration*). Cette conclusion persiste avec les sels du type 2-1 que j'ai étudiés; si nous calculons $a_1 = 2r_a$ et $a_2 = r_a + r_c$ pour T.Na² et T.Li², en prenant brutalement les valeurs $1/2 T = 1,2 \text{ \AA}$, Na = $1,77 \text{ \AA}$ et Li = $2,29 \text{ \AA}$, telles qu'elles figurent page 113, nous trouvons $a_2 - a_1 = 0,57$ pour T.Na² et $a_2 - a_1 = 1,09$ pour T.Li², soit sensiblement le double. Or, les maxima des courbes

$[\alpha] = f(C)$ sont atteints pour 200 mM/L. pour T.Na² et pour 50 mM/L. pour T.Li². La coïncidence est peut-être fortuite, mais intéressante.

En résumé, nous retrouvons bien qualitativement l'allure des phénomènes, quantitativement les rapports des phénomènes ; *mais les grandeurs absolues des rayons de protection à admettre sont trop élevés*. Ces faits posent à nouveau le problème de la constante diélectrique à admettre au voisinage des ions. 80 est la constante macroscopique de l'eau, déterminée avec toutes les orientations possibles des doublets-molécules. Au contraire, on est obligé d'admettre qu'au voisinage des ions solvatés, les doublets-molécules ont une orientation fixe, et c'est au travers de ces molécules orientées que s'exercent les actions interioniques à faibles distances. Que devient, dans ces conditions, la constante diélectrique ? Il suffirait qu'elle devienne trois fois plus grande pour que tous les ordres de grandeurs déterminés dans les pages précédentes deviennent corrects. Dans l'état actuel il est bon de se borner à suggérer cette hypothèse.

CONCLUSIONS

J'ai étudié systématiquement un type d'électrolyte fort constitué par une solution saline comportant un ion actif sur la lumière polarisée (ion tartrique). Le pouvoir rotatoire spécifique de cet ion varie avec la concentration, avec la nature de l'ion inactif associé, ainsi qu'avec la nature du solvant. Le pouvoir rotatoire limite, correspondant à l'ion actif supposé seul en solution dépend du solvant et plus particulièrement du moment dipolaire de ce solvant, ce qui est en accord avec les données actuelles sur l'état de solvation des ions en solutions. Lorsque la concentration augmente, la variation de pouvoir rotatoire observée est tout d'abord indépendante de la nature de l'ion inactif. La variation est d'autant plus rapide que la constante diélectrique du solvant est plus faible, ce qui permet de supposer que cette variation est due à des interactions ioniques s'exerçant au travers du milieu solvant.

Quand la concentration continue à croître, l'effet spécifique de l'ion inactif devient de plus en plus net et l'hypothèse d'actions interioniques semble insuffisante pour expliquer, par exemple, le renversement du sens de variation que présentent certains sels.

L'étude de la conductibilité décèle, dès les faibles concentrations, une tendance à l'association au sens de Bjerrum ; mais même aux très fortes concentrations, l'absorption U.V. ou l'effet Raman ne permettent pas de penser que cette association puisse se transformer en molécule neutre. Il semble donc probable qu'aux fortes concentrations les molécules sont encore complètement ionisées, mais non dissociées ;

c'est-à-dire que les ions des deux espèces sont maintenus au contact par des forces électrostatiques, mais que cette liaison n'acquiert pas le caractère d'une liaison chimique accompagnée de modifications d'orbites électroniques. Une telle association conduit à la formation de dipôles de faible attractivité de sorte qu'une désolvatation doit accompagner la formation de ces paires.

Les phénomènes observés aux fortes concentrations sont donc extrêmement complexes et leur interprétation ne pourra être tentée que lorsque les nombreuses recherches entreprises depuis quelques années dans différents domaines, et particulièrement dans celui de la désolvatation des ions, auront fourni des résultats coordonnés. Il semble par contre que les phénomènes soient plus simples aux faibles concentrations et qu'ils soient dus seulement aux interactions ioniques. J'ai fait l'hypothèse que ces phénomènes étaient liés linéairement au potentiel ionique. A partir de cette hypothèse j'ai cherché à déterminer les rayons ioniques qu'il est nécessaire d'admettre pour rendre compte des expériences. Ces rayons, comparés à ceux que j'ai pu déterminer par une autre méthode, n'offrent une coïncidence satisfaisante que dans le cas où l'anion et le cation ont même rayon. Cette remarque m'a amené à modifier l'expression du potentiel ionique de Debye-Hückel — qui postule précisément l'identité de ces rayons — de manière à tenir compte d'une différence des grosseurs des ions. Le calcul n'a pu être développé qu'en supposant des grosseurs d'ions anormales, mais a conduit alors à une image extrêmement satisfaisante des phénomènes observés. J'ai fait remarquer que tous les ordres de grandeur deviendraient corrects si on admettait que la constance diélectrique du milieu solvant à *molécules orientées* était plus élevée que la constante macroscopique du solvant.

Le pouvoir rotatoire, appliqué à l'étude de la structure des électrolytes semble donc dès maintenant constituer un moyen de recherche sensible et commode, malgré les précautions

— signalées au cours des deux premières parties de cet exposé — qu'exige une telle étude, précisément aux faibles concentrations où elle se révèle particulièrement féconde. D'ailleurs, diverses recherches poursuivies au Laboratoire de M. Darmois sur des électrolytes comportant d'autres ions actifs ont déjà montré que cette méthode pourrait être généralisée.

TABLEAU DE COMPARAISON
DES DIFFÉRENTES ÉCHELLES DE CONCENTRATIONS

C mM/L.	$\sqrt{C}$	$\sqrt[3]{C}$	$\sqrt[3]{C^2}$
0,5	0,71	0,79	0,63
1	1	1	1
2	1,41	1,26	1,59
3	1,73	1,44	2,07
4	2	1,59	2,53
5	2,24	1,71	2,92
10	3,16	2,16	4,62
15	3,87	2,47	6,10
20	4,47	2,72	7,34
25	5	2,92	8,52
30	5,48	3,11	9,68
40	6,32	3,42	11,7
50	7,07	3,68	13,6
75	8,66	4,22	17,8
100	10	4,65	21,5
200	14,1	5,85	34,2
300	17,3	6,70	44,7
400	20	7,38	54,3
500	22,4	7,95	63
750	27,4	9,1	82,7
1 000	31,6	10	100
1 250	35,4	10,78	116
1 500	38,8	11,45	131
1 750	41,9	12,05	145
2 000	44,8	12,60	159
2 500	50	13,58	184

BIBLIOGRAPHIE

1. DEBYE (P.). — *Handelingen van het XIX^e Nederlandsch Natuuren Geneeskundig Congrès*, April 1923.
2. DEBYE et HÜCKEL (E.). — *Phys. Zs.*, **24** (1923), 185.
3. MÜLLER (H.). — *Phys. Zs.*, **28** (1927), 324.
4. GRONWALL (T. H.), LA MER (V. K.) et SANDVED (K.). — *Phys. Zs.*, **29** (1928), 358.
5. GRONWALL (T. H.), LA MER (V. K.) et GREIFF (L. J.). — *J. Phys. Chem.*, **35** (1931), 2245.
6. BJERRÛM (N.). — *Det Kgl. Danske Vidensk. Selskab., Mat.-Fys.*, **7** (1926), n^o 9.
7. FUOSS (R. M.). — *Trans. Faraday Soc.*, **30** (1934), 967.
8. RANDALL (M.) et SCOTT (G. N.). — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **49** (1927), 647.
9. SCHREINER (E.) et FRIVOLD (O.). — *Zs. f. phys. Chem.*, **124** (1926), 1.
10. QUINTIN (M.). — *Thèse*, Paris (1935).
11. LANGE (E.) et MESSNER (G.). — *Naturwiss.*, **15** (1927), 521.
12. WYMÄN (J.). — *Phys. Rev.*, **35** (1930), 623.
13. ONSAGER (L.). — *Phys. Zs.*, **27** (1926), 388 ; **28** (1927), 277.
14. DEBYE (P.) et FALKENHAGEN (H.). — *Phys. Zs.*, **29** (1928), 121-401 ; *Zs. f. Elektrochem.*, **34** (1928), 562.
15. DARMOIS (E.). — *J. de Phys* (1925), 232 ; *Réun. Int. Ch. Phys.*, Paris, oct. 1928.
16. DARMOIS (E.). — *Soc. Franç. Phys.*, séances des 20 janv. et 24 fév. 1928
17. HARTLEY et RAIKES. — *Trans. Faraday Soc.*, **23** (1927), 393.
18. YEU-KI-HENG. — *Ann. Phys.*, **3** (1935), 270.
19. LANDOLT (H.). — *Ber.*, **6** (1873), 1077.
20. HÆDRICH (H.). — *Zs. f. phys. Chem.*, **42** (1893), 476.
21. FAJANS (K.). — *Naturwiss.*, **11** (1923), 165.
22. BRAGG. — (V. MAUGUIN, *Structure des Cristaux*, Conf. Rapp., *J. de Phys.* (1924)).
23. WASASTIERNA. — *Soc. Sc. Fenn. Comm. Phys. Math.*, **38** (1923), 1 ; *Chem. Centralblatt*, **3** (1923), 587.
24. DARMOIS (E.). — *Ann. Phys.*, **10** (1928), 70.
25. DARMOIS (E.). — *Réun. Int. Ch. Phys.*, Paris, oct. 1928 ; *Bull. Soc. Chim.*, **49** (1931), 329.

26. DARMOIS (E.). — *C. R.*, **188** (1929), 388.
27. PEYCHÈS (I.). — *J. de Phys.*, **4** (1933), 594.
28. LAINÉ (P.). — *Rev. Opt.* (1933), 472.
29. DULK. — *Journ. v. Schweigger*, **64**, 180.
30. MARIGNAC. — *Ann. Mines*, **15**, 280.
31. ATTERBERG (A.). — *Svenska Ak. Handl.*, **12** (1873), 37.
32. ROSENHEIM (A.) et ITZIG (H.). — *Ber d. D. chem. Ges.*, **32** (1899), 3424.
33. CALCAGNI (G.). — *Atti d. R. A. Lincei*, **21** (1912), 446.
34. DELSAL (J. L.). — *C. R.*, **198** (1934), 2076.
35. LAWRENCE. — *Trans. Faraday Soc.*, **29** (1933), 1014.
36. DUCLAUX. — *Brev. Fr.*, Membranes Ultra-filtrantes D.M.S.
37. DRUCKER. — *Zs. f. Elektrochem.*, **26** (1920), 463.
38. JOB (P.). — *Ann. Chim.*, **9** (1928), 113.
39. PEYCHÈS (I.). — *C. R.*, **198** (1934), 1778.
40. DARMOIS (E.). — *Ann. Phys.*, **10** (1928), 91.
41. PEYCHÈS (I.). — *C. R.*, **198** (1934), 1600.
42. LOWRY (T. M.) et AUSTIN (P.). — *Phil. Trans.*, **222 A** (1922), 215.
43. BRUHAT (G.) et LEGRIS (R.). — *Ann. Phys.*, **13** (1930), 1.
44. DESCAMPS (R.). — *Thèse*, Bruxelles (1928).
45. BRUHAT (G.). — *Traité de Polarimétrie*, *Rev. Opt.*, Paris (1930).
46. DARMOIS (E.). — *Ann. Chim. et Phys.*, **22** (1911), 247.
47. BRINTZINGER (H.) et RATARANAT (C.). — *Zs. anorg. Ch.*, **222** (1935), 113.
48. PUHR (R.). — *Thèse*, Budapest (1923).
49. DARMOIS (E.) et PEYCHÈS (I.). — *Bull. Soc. Chim.*, **2** (1935), 1656.
50. V. A general discussion on « dipole moments ». *Trans. Faraday Soc.*, **30** (1934), 679 à 905.
51. HERZ (W.) et LORENTZ (E.). — *Zs. f. Phys. Chem.*, **140** (1929), 406.
52. BEAUVILAIN (M.). — *Thèse*, Paris (1935) (*Ann. Phys.* (1936)).
53. WAGNER. — *Elekt. Zs.*, **32** (1911), 1001 ; **32** (1912), 635.
54. GRAND (H.). — *Diplôme Et. Sup.*, Paris (1933).
55. JONES et JOSEPHS (J.). — *J. Amer. chem. Soc.*, **50** (1928), 1049.
56. HABAN (H.) et EBERT (L.). — *Zs. f. physik. Chem.*, **112** (1924), 407.
57. DE BROUCKÈRE (L.). — *J. Chim. Phys.*, **25** (1928), 294.
58. GUNTZ. — *Chim. et Indust.* (1934), 238.
59. LAFOURCADE (L.). — *Diplôme Et. Sup.*, Paris (1935).
60. KOHLRAUSCH (F.). — *Wied. Ann.*, **26** (1885), 191.
61. ARRHÉNIUS (S.). — *Zs. f. phys. Chem.*, **11** (1893), 401.
62. PAUL (Th.). — *Zs. f. Elekt.*, **21** (1915), 543.
63. WALDEN (P.). — *Elekt. nichtwässriger Lösungen*, Leipzig (1924).

64. MÜLLER (R.). — *Elekt. der nitchwæsserigen Losungen*, Stuttgart (1923); *Chem. Rev.*, **8** (1931), 167.
 65. BRUHAT (G.). — *Ann. Phys.*, **3** (1915), 469.
 66. TRÉHIN (R.). — *J. de Phys.*, **4** (1933), 440; *Thèse*, Paris (1935) (*Ann. Phys.* (1936)).
 67. DUCLAUX et JEANTET. — *J. de Phys.*, **2** (1921), 156.
 68. CHALONGE et LAMBERT. — *C. R.*, **180** (1925), 924.
 69. LUCAS (R.) et SCHWOB (M.). — *C. R.*, **192** (1931), 225.
 70. GRASSMANN (P.). — *Zs. phys.*, **77** (1932), 616.
 71. GERLACH (W.). — *Annalen d. Phys.*, **5** (1930), 196.
 72. EMBIRIKOS (N.). — *Zs. f. Phys.*, **65** (1930), 266.
 73. WOODWARD (L. A.). — *Phys. Zs.*, **31** (1930), 792; **32** (1931), 777.
 74. PÉYCHÈS (I.). — *C. R.*, **199** (1934), 1121.
 75. VOIR KOHLRAUSCH (K.W. F.). — *Der Smekal-Raman Effekt*. Springer, Berlin.
 76. PEYCHÈS (I.). — *Bull. Soc. Chim.*, **2** (1935), 2195.
 77. KORTUM (G.). — *Zs. f. Phys. Chem.*, **30 B.** (1935), 317.
 78. RIMBACH. — *Zs. Physik Ch.*, **26** (1895), 675.
 79. LONGCHAMRON. (L.) *C. R.* **183** (1926), 958.
 80. PASTEUR (L.). — *Thèse Chimie* (1847), 27; *Œuvres*, **1**, 26.
 81. COWPERTHWAIT (J. A.). — *Diss. Columbia Univ.* (1930).
 82. MAGAT (M.). — *Thèse*, Paris (1936) (*Ann. Phys.* (1936)).
 83. YEU-KI-HENG. — (A paraître).
 84. ASTBURY (W. T.). — *Proc. Roy. Soc.*, **52** (1922), 506.
 85. DARMOIS (E.). — *Leçons sur la conductibilité*, Vuibert, Paris (1929).
 86. FALKENHAGEN (H.). — *Electrolytes* (trad. Mano G.), Alcan, Paris (1934).
 87. FALKENHAGEN (H.). — *Electrolytes*, 205.
 88. LANGE (B.). — *Physiker-Tagung*, Königsberg. sept. 1930.
 89. MOORE et WINMILL. — *Journ. Chim. Soc. Lond.*, **101** (1912), 1635.
 90. DARMOIS (E.). — *Conf. Intern. Electr.*, 1^{re} s., n° 12, Paris (1932).
 91. GHOSH (I. Ch.). — *Journ. Chem. Soc.*, **113** (1918), 449, 627, 707, 790; **117**, 1920, 828, 1390.
 92. GHOSH (I. Ch.). — *Trans. Faraday Soc.*, **15** (1919), 154.
 93. GHOSH (I. Ch.). — *Zs. f. Phys. Chem.*, **98** (1921), 211.
 94. KALLMANN (H.). — *Zs. f. Phys. Chem.*, **98** (1921), 433.
 95. SAND (H. J. S.). — *Phil. Mag.*, **45** (1923), 281.
 96. WYCKOFF. — *Structure of crystals*,
 97. FUOSS (R. M.). — *Phys. Zs.*, **35** (1934), 59.
 98. ONSAGER, NERNST. — (V. Falkenhagen) [86], 311.
 99. LEWIS et BRONSTED. — (V. Falkenhagen [86], 81.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	1
PRÉLIMINAIRES. — Justification du choix des tartrates . . .	5

PREMIÈRE PARTIE

Polarimétrie.

GÉNÉRALITÉS.	8
§ 1. — <i>Pouvoir rotatoire des tartrates</i>	8
§ 2. — <i>Les conditions de précision dans la mesure des pouvoirs rotatoires.</i>	11
CHAPITRE PREMIER. — Appareils et techniques des mesures. .	12
§ 1. — <i>Constantes des appareils</i>	12
§ 2. — <i>Tubes polarimétriques</i>	13
§ 3. — <i>Technique des mesures</i>	16
§ 4. — <i>Erreurs</i>	19
a) <i>Pouvoir rotatoire spécifique</i>	19
b) <i>Dispersion rotatoire.</i>	20
CHAPITRE II. — Définition des produits et liaison des courbes .	22
§ 1. — <i>Préparation et purification des produits</i>	23
§ 2. — <i>Erreur de définition des produits.</i>	25
§ 3. — <i>Méthode de liaison des courbes</i>	29
a) <i>Remarque préliminaire.</i>	29
b) <i>Mélanges des corps actifs</i>	29
c) <i>Effet de surcharge cationique.</i>	32
d) <i>Contrôle des courbes</i>	34
e) <i>Détermination approchée d'une courbe.</i>	37
CHAPITRE III. — Résultats expérimentaux.	39
§ 1. — <i>Effet de concentration et effet de cation sur le pouvoir rotatoire et la dispersion de l'ion T'.</i>	39
§ 2. — <i>Contrôle des courbes par addition de sels neutres</i>	42

	Pages
§ 3. — <i>Interprétation des résultats</i>	45
a) Tartrates à cations monovalents	45
b) Tartrates à cations bivalents	49
c) Résumé	50
§ 4. — <i>Application du diagramme rectiligne</i>	51
§ 5. — <i>Effet de l'anion</i>	56
§ 6. — <i>Action du solvant</i>	60
§ 7. — <i>Pouvoir rotatoire limite de l'ion T dans les solvants autres que l'eau</i>	67
§ 8. — <i>Effet de concentration dans les solvants autres que l'eau</i>	71

DEUXIÈME PARTIE

Mesures annexes.

CHAPITRE PREMIER. — Conductibilité	73
§ 1. — <i>Appareils et technique des mesures</i>	73
a) Pont de mesures	73
b) Cellules électrolytiques	75
c) Dispositif d'agitation et de décarb.	77
d) Conduite des mesures	78
§ 2. — <i>Résultats expérimentaux</i>	81
§ 3. — <i>Conductibilité dans les solvants autres que l'eau</i>	84
CHAPITRE II. — Absorption dans l'ultra-violet	88
§ 1. — <i>Généralités</i>	88
§ 2. — <i>Méthode de mesures</i>	90
§ 3. — <i>Résultats expérimentaux et interprétations</i>	93
CHAPITRE III. — Effet Raman	99
§ 1. — <i>Généralités</i>	99
§ 2. — <i>Résultats expérimentaux</i>	101

TROISIÈME PARTIE

Considérations théoriques.

CHAPITRE PREMIER. — Interprétation des formules empiriques	106
§ 1. — <i>Mise au point des conclusions expérimentales</i>	106

	Pages
§ 2. — <i>La notion de rayon ionique</i>	107
§ 3. — <i>L'ion tartrique</i>	109
§ 4. — <i>Relation entre les rayons d'efficacité et les coefficients de la formule $[\alpha] = f(\sqrt{C})$</i>	112
CHAPITRE II. — <i>Comparaison des résultats expérimentaux aux théories modernes sur les électrolytes</i>	116
§ 1. — <i>La théorie de Debye</i>	116
§ 2. — <i>Première amélioration : théorie de Debye et Hückel</i>	118
§ 3. — <i>Recherche d'une relation entre les phénomènes polarimétriques et les théories des électrolytes</i>	120
§ 4. — <i>Potentiel ionique dans le cas d'ions de grosseurs différents</i>	126
CONCLUSION	135
TABEAU DE COMPARAISON DES ÉCHELLES	137
BIBLIOGRAPHIE	138

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Vitesse de réaction en solution.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 Mars 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

